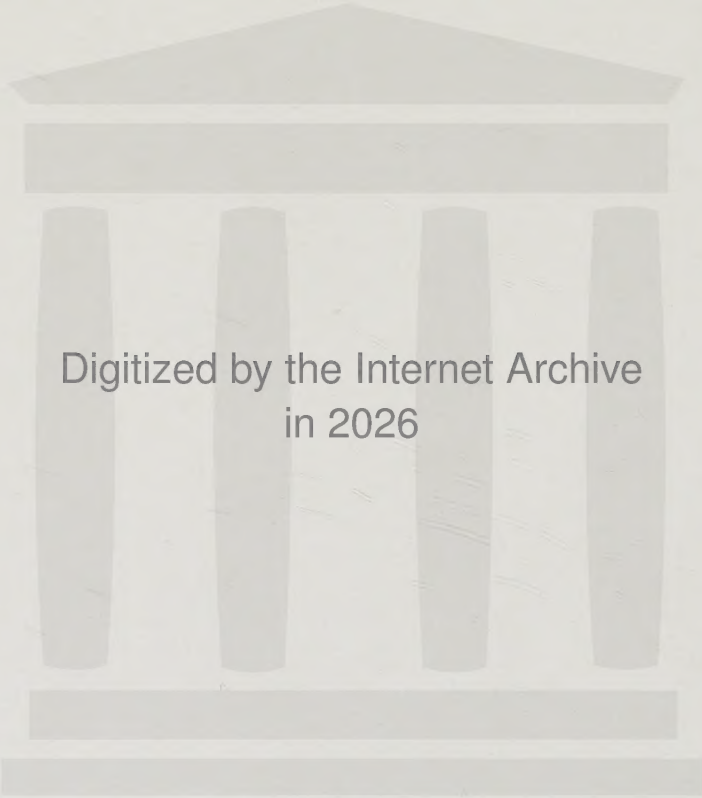


Zustandsgleichungsberechnung
von Phasengleichgewichten
in wässrigen Systemen

von
Ernst Lang

Erlangen 1986



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546206_0024

Zustandsgleichungsberechnung von Phasengleichgewichten in wässrigen Systemen

Dem Fachbereich Ingenieurwissenschaften
der Universität Erlangen-Nürnberg
zur Erlangung des Grades
DOKTOR - INGENIEUR

vorgelegt
von
Ernst Lang

Erlangen 1986

Als Dissertation genehmigt von der
Technischen Fakultät der
Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der Einreichung: 15.7.86

Tag der Promotion: 15.8.86

Dekan: Prof. Dr. H. Brand

Berichterstatter: Prof. Dr. H. Wenzel

Prof. Dr. G. Emig

Die vorliegende Arbeit entstand am Lehrstuhl für Technische Chemie II der Universität Erlangen-Nürnberg.

Herrn Prof. Dr. Peter danke ich für die Möglichkeit, an seinem Institut zu arbeiten. Herrn Prof. Dr. Wenzel danke ich für seine Betreuung und für sein stetes Interesse am Fortgang der Arbeit.

Weiterhin gilt mein Dank Frau M. Märkl für das Schreiben des Manuskripts, ferner Frau M. Leucker und Frau I. Göricke für die Unterstützung bei der Erstellung der Zeichnungen.

Schließlich bedanke ich mich bei allen meinen Kollegen, insbesondere bei den Herren Dr. W. Peschel, Dr. K.-H. Pickel und Dr. R. Beer, für alle anregenden Diskussionen und Gespräche.

Erlangen, im August 1986

Ernst Lang

Zusammenfassung

Mit Hilfe einer kubischen Zustandsgleichung wurden wässrige Phasengleichgewichte gerechnet. Das Auftreten von Assoziaten wurde im Rahmen eines chemischen Gleichgewichtes berücksichtigt. Phasengleichgewichte von Wasser mit Alkanen und Inertgasen, mit halbinerten Stoffen (halogenierte Kohlenwasserstoffe, Ether) und mit selbstassoziierten Substanzen konnten mit wenigen, nicht von der Temperatur abhängigen binären Anpassparametern beschrieben werden. Die gleichzeitige Darstellung von Gas-Flüssig- und Flüssig-Flüssig-Gleichgewichten gelang mit identischen Parametersätzen. Auch Substanzen, die in Mischungen mit Wasser einen unteren und oberen kritischen Löslichkeitspunkt ausbilden, konnten einbezogen werden. Es mußte jedoch eine Zweiteilung des Wassermodells zur Darstellung der Flüssig-Flüssig-Gleichgewichte von Wasser mit inerten und halbinerten Substanzen einerseits und zur Beschreibung der Flüssig-Flüssig-Gleichgewichte von Wasser mit selbstassoziierten Substanzen andererseits, vorgenommen werden.

Zusätzlich wurde das Verfahren auf die Berechnung von Fest-Flüssig-Gas-Gleichgewichten ausgedehnt. Es gelang die Darstellung des Zustandsdiagrammes für verschiedene inerte und selbstassoziierte Substanzen über weite Druck- und Temperaturbereiche. Bei Wasser ließen sich zwei verschiedene Eismodifikationen darstellen. Auch binäre Schmelzgleichgewichte (o-Xylol - p-Xylol), die Löslichkeit von Naphthalin in überkritischen Gasen und die Schmelzpunktserniedrigung von Naphthalin bei Aufdrücken eines Gases konnten behandelt werden.

Inhaltsangabe

	Seite
1. <u>Einleitung</u>	1
2. <u>Abriß der verwendeten Theorie</u>	3
2.1 Das physikalische Gleichgewicht	3
2.2 Das chemische Gleichgewicht	5
2.3 Die Zustandsgleichung	7
3. <u>Beschreibung der Programme</u>	10
3.1 PHABER	10
3.2 THETAN	11
3.3 MOBEST	13
4. <u>Vorstellungen über die molekulare Struktur des flüssigen Wassers</u>	16
4.1 Einleitung	16
4.2 Clustermodelle	18
4.3 Kontinuumsmodelle	18
4.4 Käfigmodelle	19
4.5 Gittermodelle	19
4.6 Molekulardynamische Modelle und Modelle, die sich auf Zelltheorien stützen	19
5. <u>Erstellung von Assoziationsmodellen für Wasser</u>	21
5.1 Anforderungen an das Wassermode11	21
5.2 Literaturübersicht	21
5.3 Vorgehensweise bei der Modellerstellung	24
6. <u>Phasengleichgewichte zwischen Wasser und Inertgasen bzw. Alkanen</u>	28
7. <u>Phasengleichgewichte von Wasser mit halbinerten Substanzen</u>	39
7.1 Auswahl der Kreuzoligomere und der Korrelationen für die physikalischen Parameter und der binären Wechselwirkungsparameter	40
7.2 Die binären Anpaßparameter	43
7.3 Vorstellung der Ergebnisse	43
7.3.1 Halogenierte Kohlenwasserstoffe	43

7.3.2	Ether	47
8.	<u>Phasengleichgewichte von Wasser mit selbstassoziierten Substanzen</u>	52
8.1	Auswahl des Wassermodells	52
8.2	Einteilung der selbstassoziierten Substanzen	54
8.3	Rechnerische Behandlung schwach selbstassoziiierter Substanzen unter der Annahme, daß sie sich halbinert verhalten	54
8.3.1	Vorgehensweise bei der Beschreibung experimenteller Daten	55
8.3.2	Vorstellung der Ergebnisse	57
8.4	Rechnerische Behandlung selbstassoziiierter Substanzen unter Verwendung von Assoziationsmodellen	65
8.4.1	Die Korrelation für die physikalischen Parameter der Kreuzoligmere	65
8.4.2	Schwach selbstassoziierte Substanzen	65
8.4.2.1	Die Korrelation der Wechselwirkungsparameter zwischen den Teilchen der Mischung	65
8.4.2.2	Vorgehensweise bei der Anpassung an experimentelle Daten	67
8.4.2.3	Vorstellung der Ergebnisse	67
8.4.3	Stark selbstassoziierte Substanzen	73
8.4.3.1	Vorgehensweise bei der Anpassung an experimentelle Daten	73
8.4.3.2	Vorstellung der Ergebnisse	75
9.	<u>Fest-Flüssiq-Gas-Gleichgewichte</u>	85
9.1	Literaturübersicht	85
9.1.1	Reinstoffe	85
9.1.2	Binäre Systeme	87
9.2	Berechnung von Zustandsdiagrammen von Reinstoffe durch Assoziationsmodelle	89
9.2.1	Einleitung	89
9.2.2	Vorstellung der Ergebnisse	91
9.2.2.1	Inerte Substanzen	91
9.2.2.2	Selbstassoziierte Substanzen	97

	Seite
9.3 Die Behandlung von binären Systemen bei Vorhandensein einer festen Phase	104
9.3.1 Das Schmelzgleichgewicht zwischen o-Xylol und p-Xylol	104
9.3.2 Die Löslichkeit von Naphthalin in überkritischen Gasen	105
10. Zusammenfassung und Diskussion	110
Literaturverzeichnis	116
Anhänge	124
A. Die Anpassung von θ an binäre Systeme	124
B. Konvergenzverbesserung und Erhöhung der Rechengeschwindigkeit bei der Phasengleichgewichtsberechnung	141
C. Die Korrelation von Modellparametern	149
D. Wasser- und Kreuzassoziationsmodelle	151
E. Die Korrelation der physikalischen Parameter von Kreuzassoziaten	155
F. Das Auffinden des Feststoffoligomers und die Berechnung des Zustandsdiagramms	158
G. Modellparameter für Fest-Flüssig-Gas-Gleichgewichtsberechnungen	167
H. Die Berechnung der SLG-Linie	168

1. Einleitung

Die Kenntnis der Phasengleichgewichte spielt u. a. eine wichtige Rolle bei Trennprozessen der chemischen Industrie. Sie ist notwendig für die Auslegung von technischen Anlagen. Phasengleichgewichte können vermessen werden, jedoch ist dieses Vorgehen oft zeit- und kostenaufwendig; deshalb ist man bestrebt, das Phasengleichgewichtsverhalten von Mischungen durch theoretische Ansätze zu beschreiben und dadurch berechenbar zu machen.

Im Augenblick existieren zwei wesentlich verschiedene Verfahren, Phasengleichgewichte rechnerisch zu behandeln: Aktivitätskoeffizientenverfahren und Zustandsgleichungsverfahren. Aktivitätskoeffizientenverfahren verwenden einen theoretischen Ansatz für die Freie Exzeßenthalpie G^E der Mischung und berechnen hieraus die Aktivitätskoeffizienten γ_i der einzelnen Komponenten. Zusammen mit den Reinstoffdampfdrücken ist dann das Phasengleichgewichtsverhalten eines Systems festgelegt. Zu den wichtigsten Aktivitätskoeffizientenverfahren gehören der Redlich-Kister-Ansatz /1/, die Gleichungen nach Margules /2/ und van Laar /3/, sowie die Wilson- /4/, NRTL- /5/ und UNIQUAC-Gleichung /6/. Die Aktivitätskoeffizientenverfahren sind sehr einfach in ihrer Anwendung. Ihr großer Nachteil liegt jedoch darin, daß sie auf niedrige Drucke unter ca. 7 bar beschränkt sind.

Diesen Nachteil besitzen Zustandsgleichungsverfahren nicht. Zustandsgleichungen beschreiben das pVT-Verhalten eines Reinstoffes und hieraus abgeleitet auch das von Mischungen. Aus der Thermodynamik folgt, daß durch das pVT-Verhalten eines Systems der Verlauf der Phasengleichgewichte bestimmt ist. Zu den bekanntesten Zustandsgleichungen gehören die Ansätze von Redlich und Kwong /7/ und Peng und Robinson /8/. In dieser Arbeit wird die Zustandsgleichung nach Schmidt und Wenzel /9/ verwendet, die Vorteile bei der Beschreibung von Volumendaten der Flüssigkeit besitzt.

Die Benutzung von Zustandsgleichungen zur Berechnung von Phasengleichgewichten erfordert einen vergleichsweise großen Rechenaufwand. Außerdem sind einfache Zustandsgleichungen nicht in der Lage, assoziierte Systeme, also Systeme in denen sich Wasserstoffbrücken ausbilden, darzustellen.

Um ein allgemeingültiges Verfahren zu erhalten, wurde deshalb in den letzten Jahren versucht, Zustandsgleichungsverfahren durch die Einbeziehung der chemischen Theorie auch auf assoziierte Systeme auszudehnen. Hier sind die Arbeiten von Rupp /10/, Wenzel und Rupp /11/, Gmehling et al. /12/, Hu et al. /13/ und andere zu nennen. Wenzel und Rupp /11/ lassen bei ihrem Verfahren in der Mischung die Bildung von einzelnen Assoziaten definierter Größe zu, die sich aus identischen Molekülen (Reinstoffoligomere) oder aus verschiedenen Molekülen (Kreuzassoziate) zusammensetzen können. Diese Assoziate stehen im chemischen Gleichgewicht mit ungebundenen Molekülen (Monomeren). Gmehling et al. /12/ und Hu et al. /13/ gehen einen ähnlichen Weg. Während Gmehling et al. nur das Gleichgewicht zwischen Monomeren und Dimeren betrachten, wird von Hu et al. ein kontinuierliches Modell mit Assoziaten beliebiger Größe eingeführt.

In den Arbeiten von Baumgartner /14/ und Moorwood /15/ wurde die Anwendbarkeit der Methode von Wenzel und Rupp /11/ auf Alkohole, Amine, Carbonsäuren und weitere organische Substanzen nachgewiesen. Kolasinska /16/ untersuchte speziell Flüssig-Flüssig-Gleichgewichte. Peschel /17/ behandelte am Beispiel des Methanols bevorzugt Mischungen, in denen Kreuzassoziation auftritt, und er berechnete Mehrkomponentensysteme.

In dieser Arbeit sollte fortführend untersucht werden, inwieweit sich auch wässrige Phasengleichgewichte, die von besonderem Interesse für die technische Anwendung sind, durch die Einbeziehung der chemischen Theorie behandeln lassen (siehe Kap. 6 bis 8). Bis jetzt können wässrige Phasengleichgewichte mit anderen Verfahren noch nicht befriedigend beschrieben werden (siehe Kap. 5).

Zusätzlich sollte untersucht werden, inwieweit sich auch Fest-Flüssig-Gas-Gleichgewichte unter Verwendung der chemischen Theorie darstellen lassen (Kap. 9). Bei den einfachen Zustandsgleichungsverfahren kann die feste Phase nur mit einem Kunstgriff einbezogen werden. Sie setzen voraus, daß die feste Phase rein, d.h. ohne gelöste Fremdmoleküle vorliegt.

2. Abriß der verwendeten Theorie

Die in dieser Arbeit verwendeten thermodynamischen Beziehungen zur Beschreibung der Phasen- und Assoziationsgleichgewichte sowie die verwendete Zustandsgleichung wurden bereits an anderer Stelle /11,14,15,17/ eingehend beschrieben. Hier werden nur die wichtigsten Beziehungen in einer Kurzform dargestellt.

2.1 Das physikalische Gleichgewicht

Die Forderung, daß zwei Phasen im physikalische Gleichgewicht sind, wird thermodynamisch mit Hilfe des chemischen Potentials formuliert. Im Gleichgewicht müssen die chemischen Potentiale aller beteiligten Komponenten i in beiden Phasen gleich, bzw. deren Differenz Null sein.

$$\mu_1' - \mu_1'' = 0 \quad (2.1)$$

Die Differenz läßt sich durch Integration über die Veränderung des chemischen Potentials entlang eines vorgegebenen Integrationsweges ermitteln. In dieser Arbeit wird der in Abb. 2.1 ange-deutete Weg ABCD beschriftet.

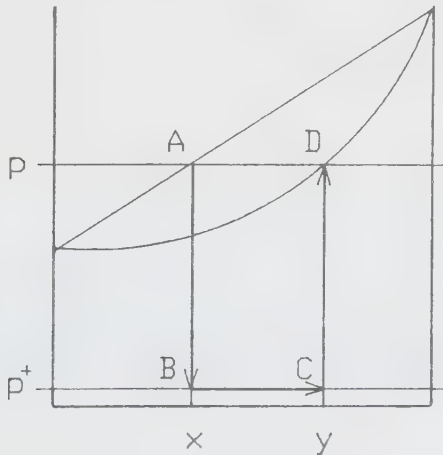


Abb. 2.1: Integrationsweg bei der Berechnung des physikalischen Gleichgewichtes

p^+ ist ein so tiefer Druck, bei dem alle beteiligten Substanzen im idealen Gaszustand vorliegen.

Die Änderung des chemischen Potentials zwischen Punkt B und C ist durch den Ausdruck

$$\mu_i(C) - \mu_i(B) = RT \ln \frac{y_i}{x_i} \quad (2.2)$$

gegeben. Hierbei ist R die Gaskonstante, T die Temperatur, y_i bzw. x_i die Konzentrationen der i-ten Komponente in der Gas- bzw. in der Flüssigphase. Zur Ermittlung der beiden anderen Beiträge ist die Kenntnis der Druckabhängigkeit $\partial \mu_i / \partial p$ des chemischen Potentials notwendig. Sie läßt sich durch die partiellen Molvolumina $\bar{V}_i$ ausdrücken:

$$\frac{\partial \mu_i}{\partial p} = \bar{V}_i \quad (2.3)$$

Damit folgt für die Differenz der chemischen Potentiale

$$0 = \mu_i'(A) - \mu_i''(B) = \int_p^{p^+} \bar{V}_i'(x) dp + RT \ln k_{ph,i} + \int_{p^+}^p \bar{V}_i''(y) dp \quad (2.4)$$

bzw.

$$RT \ln k_{ph,i} = \int_{p^+}^p \bar{V}_i'(x) dp + \int_p^{p^+} \bar{V}_i''(y) dp \quad (2.5)$$

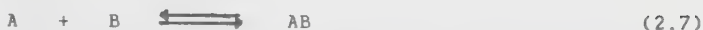
wobei

$$\frac{y_i}{x_i} = k_{ph,i} \quad (2.6)$$

gesetzt wurde. $k_{ph,i}$ wird als physikalische Gleichgewichtskonstante bezeichnet. Gln. 2.5 und 2.6 ermöglichen die iterative Bestimmung der Konzentrationen der beteiligten Stoffe. Dabei erfolgt die Berechnung der partiellen Molvolumina mit einer Zustandsgleichung.

2.2 Das chemische Gleichgewicht

Eine Reaktion



erfüllt im Gleichgewichtspunkt bei beliebigen Druck p die Bedingung

$$\mu_A + \mu_B = \mu_{AB} \quad (2.8)$$

Die gleiche Beziehung wird auch unter idealen Gasbedingungen bei Druck p^+ eingehalten:

$$\mu_A^+ + \mu_B^+ = \mu_{AB}^+ \quad (2.9)$$

Nach Differenzbildung von Glgen. 2.8 und 2.9 erkennt man, daß die Änderungen der chemischen Potentiale der Ausgangsstoffe gleich der Änderung des chemischen Potentials des Produktes ist:

$$(\mu_A - \mu_A^+) + (\mu_B - \mu_B^+) = (\mu_{AB} - \mu_{AB}^+) \quad (2.10)$$

Seien nun x_A , x_B und x_{AB} die Gleichgewichtskonzentrationen der beteiligten Komponenten bei Druck p , x_A^+ , x_B^+ und x_{AB}^+ die entsprechenden Konzentrationen unter idealen Gasbedingungen. Glg. 2.10 läßt sich dann unter Zuhilfenahme der Beziehungen 2.2 und 2.3 umschreiben zu

$$\begin{aligned} & \left(\int_p^{p^+} \bar{V}_A dp + RT \ln \frac{x_A^+}{x_A} \right) + \left(\int_p^{p^+} \bar{V}_B dp + RT \ln \frac{x_B^+}{x_B} \right) = \\ & = \left(\int_p^{p^+} \bar{V}_{AB} dp + RT \ln \frac{x_{AB}^+}{x_{AB}} \right) \quad (2.11) \end{aligned}$$

Die dazugehörigen Integrationswege sind in Abb. 2.2 dargestellt.

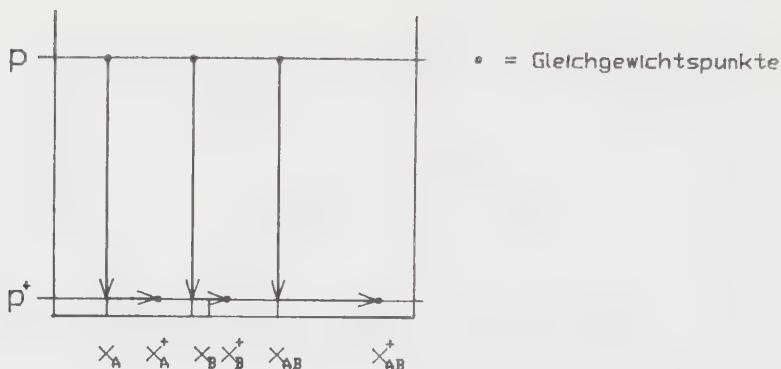


Abb. 2.2: Integrationswege bei der Berechnung des chemischen Gleichgewichtes

Bei idealem Verhalten sind die Konzentrationen x_A^+ , x_B^+ und x_{AB}^+ der beteiligten Reaktionspartner durch die integrierte Form der van't Hoffschen Gleichung ausdrückbar:

$$\ln \frac{x_{AB}^+}{x_A^+ \cdot x_B^+} - \ln p^+ = \frac{\Delta H}{RT} - C \quad (2.12)$$

Hierbei ist ΔH = Reaktionsenthalpie und C eine Größe, die in Abhängigkeit von der Reaktionsentropie ΔS ausgedrückt werden kann. Es ist

$$C = \frac{\Delta S}{R} - \ln p_S \quad (2.13)$$

p_S ist der zur Normierung von ΔS gehörige Standarddruck. Hier wurde $p = 1 \text{ atm} = 101.325 \text{ kPa}$ gewählt.

Glg. 2.12 läßt sich nun nach Umordnen von Glg. 2.11 in Glg. 2.11 einsetzen. Dies liefert die gewünschte Beziehung für die Gleichgewichtskonzentration bei Druck p :

$$RT \ln k_{C,i} = \quad (2.14)$$

$$\Delta H - T \cdot \Delta S + RT \ln p^+/p_S - \int_p^{p^+} \bar{V}_A dp - \int_p^{p^+} \bar{V}_B dp + \int_p^{p^+} \bar{V}_{AB} dp$$

wobei

$$k_{C,i} = \frac{x_{AB}}{x_A \cdot x_B} \quad (2.15)$$

gesetzt wurde. Die $k_{C,i}$ werden chemische Gleichgewichtsfaktoren genannt. Ihre Druckabhängigkeit wird durch die Integrale der Glg. 2.14 festgelegt, während deren Temperaturabhängigkeit durch das van't Hoff'sche Gesetz beschrieben wird.

Auch zur Lösung der Glg. 2.14 ist neben ΔH und ΔS die Kenntnis der partiellen Molvolumina notwendig. Sie müssen über eine Zustandsgleichung gewonnen werden.

Das physikalische Gleichgewicht ist dem chemischen Gleichgewicht überlagert. Zur Bestimmung des Phasengleichgewichtes werden Gleichungen 2.5 und 2.14 simultan gelöst.

2.3 Die Zustandsgleichung

Als Zustandsgleichung wird der von Schmidt und Wenzel /9/ vorgeschlagene Ausdruck verwendet:

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2 + (1-3\omega)Vb + 3\omega b^2} \quad (2.16)$$

Hier ist p = Druck, T = Temperatur, V = Molvolumen, R = Gaskonstante; a , b und ω sind stoffspezifische Konstanten. Gegenüber anderen vergleichbaren kubischen Zustandsgleichungen stellt Glg. 2.16 die Flüssigkeitsdichten im allgemeinen besser dar. Sie bietet auch Vorteile bei der Beschreibung von Dampfdrücken und Volumina /9,18/. Die Parameter a und b lassen sich aus den kritischen Daten T_C und p_C einer Substanz berechnen. Der Pitzer'sche azentrische Faktor ω /19/ wird durch Anpassung an einem Punkt der Dampfdruckkurve bestimmt.

Während b temperaturunabhängig ist, wird a als Funktion der Temperatur angesetzt

$$a(T) = a_C [1 + \kappa (1 - T/T_C)]^2 \quad \text{für } T < T_C \quad (2.17)$$

bzw.

$$a(T) = a_C [1 - (0.0347 + 0.4472 \omega) \ln (T/T_C)] \quad \text{für } T > T_C \quad (2.18)$$

Hierbei ist

$$u = 1 + 3\omega \quad (2.19)$$

ferner

$$\kappa = \kappa_1 \quad \text{für } u < 2.2$$

$$\kappa = \frac{u-2.2}{0.45} \kappa_2 + \frac{2.65-u}{0.45} \kappa_1 \quad \text{für } 2.2 < u < 2.65 \quad (2.20)$$

$$\kappa = \kappa_2 \quad \text{für } u > 2.65$$

wobei

$$\begin{aligned} \kappa_1 &= \kappa_0 + 1/70(5T/T_c - 3\kappa_0 - 1)^2 \\ \kappa_2 &= \kappa_0 + 0.71(T/T_c - 0.779)^2 \end{aligned} \quad (2.21)$$

und

$$\begin{aligned} \kappa_0 &= -0.04267 + 0.5663u - 0.05867u^2 \\ &\quad \text{für } u < 2.1013 \\ \kappa_0 &= 0.2164 + 0.3193u \\ &\quad \text{für } u > 2.1013 \end{aligned}$$

Ausdruck 2.17 wurde zuerst von Soave /20/ vorgeschlagen; a_c stellt den Attraktionsparameter bei der kritischen Temperatur T_c dar. Soave stellt jedoch κ allein als Funktion von ω dar. Die Korrelation 2.18 für überkritische Temperaturbereiche wurde von Kühne und Wenzel /21/ entwickelt.

Zur Beschreibung von Mischungen müssen a , b und ω durch Kombinationen der Reinstoffparameter a_1 , b_1 und ω_1 dargestellt werden. Folgende Mischungsregeln werden verwendet:

$$a = \sum_{i,j=1}^N (1 - \theta_{ij}) a_i a_j \cdot x_i x_j \quad (2.23)$$

$$b = \sum_{i=1}^N b_i x_i \quad (2.24)$$

$$\omega = \frac{\sum_{i=1}^N \omega_i b_i^{0.7} x_i}{\sum_{i=1}^N b_i^{0.7} x_i} \quad (2.25)$$

Hier ist N = Gesamtzahl der beteiligten Komponenten,
 x_i = Molenbruch der Komponente i ,
 θ_{1i} = Konzentrations- und druckunabhängiger binärer Wechselwirkungsparameter, der durch Anpassen an experimentelle Daten gewonnen wird.

Durch Auflösen der Zustandsgleichung nach dem Volumen und Ableiten des Volumens nach den Molzahlen ist im Prinzip eine Bestimmung der partiellen Molvolumina $\bar{V}_i$ möglich. In der Praxis macht man sich die Beziehung

$$\int_{p^+}^p \bar{V}_1 dp = - \int_{V(p^+)}^{V(p)} \bar{p}_1 dV \quad (2.26)$$

zunutze und berechnet das Integral über die Partialdrucke. Zweckmäßig ist dabei der Grenzübergang $p^+ \rightarrow 0$.

3. Beschreibung der Programme

Die Erstellung der Wassermodelle und alle Phasengleichgewichtsrechnungen wurden im wesentlichen mit Hilfe von drei neu formulierten Programmen durchgeführt: PHABER, THETAN und MOBEST. Auch die in Kapitel 9 diskutierten Fest-Flüssig-Gas-Gleichgewichte sind zum guten Teil durch Verwendung und Erweiterung dieser Programme entstanden.

Alle drei Programme besitzen einen identischen Kern: Die Berechnung des chemischen und physikalischen Gleichgewichtes. Sie beruhen auf Vorarbeiten von Moorwood und Baumgartner /14,15/. Neben dem Ausbau der Möglichkeiten wurde viel Wert auf bequeme Handhabbarkeit und vor allem auf sicheres Konvergenzverhalten gelegt. Die Maßnahmen, die zur Konvergenzverbesserung und auch zur Erhöhung der Rechengeschwindigkeit ergriffen wurden, werden in Anhang B erläutert. Die Neuformulierung des chemischen Gleichgewichtes wurde vorwiegend von Peschel /17/ vollzogen.

3.1. PHABER

PHABER (= Phasengleichgewichtsberechnung) berechnet Phasengleichgewichte, wobei die Reinstoff- und die binaren Wechselwirkungsparameter vorzugeben sind. Alle Daten können interaktiv eingegeben werden. Mit dem Programm lassen sich Gas-Flüssig- und Flüssig-Flüssig-Phasengleichgewichte mit oder ohne assoziierende Komponenten ermitteln. Es erlaubt eine schnelle Auswertung der Ergebnisse, die nach Aufstellen neuer Modelle für assoziierende Substanzen gefordert ist.

Das Programm enthält vier Grundgrößen: Druck (p), Temperatur (T), $z(1)$ und VER. $z(1)$ ist der Molenbruch der 1. Komponente im Gesamtsystem, Gas- und Flüssigphase zusammengekommen; VER ist das Verhältnis der Zahl der Mole in der Gasphase zu der Gesamtzahl der Mole in beiden Phasen. Die Zahlenwerte zweier dieser Grundgrößen müssen vom Benutzer vorgegeben werden. Für eine weitere Größe ("äußere" Variable) sind Start- und Endwert und Schrittweite festzulegen; diese Variable wird vom Programm innerhalb dieses Bereiches variiert. Die vierte Größe ("Anpaßvariable") wird gemeinsam mit den Zusammensetzungen der Gas- und Flüssigphase vom Programm berechnet.

Je nach Wahl der Anpaßvariable können so

Siede- und Taupunktsrechnungen (T oder p ist Anpaßvariable),				
Flashrechnungen	(VER	"	"	),
Löslichkeitsrechnungen	($z(1)$	"	"	),

durchgeführt werden.

3.2 THETAN

THETAN (= Thetawertanpassung) ermittelt die Wechselwirkungskoeffizienten θ_{12} (oder kurz θ) durch Anpassen an binäre experimentelle Daten. Das Ziel ist, ein θ so zu finden, daß für einen experimentellen Datensatz die Summe der Abstände s_i der experimentellen Punkte von der berechneten Kurve minimal wird, d.h.

$$\sum s_i^2 \text{ soll ein Minimum einnehmen.} \quad (3.1.)$$

Es ist nicht gleichgültig, nach welchen Kriterien man eine Anpassung an experimentelle Daten vornimmt. Eine Minimierung der Abweichung im Druck führt zu einem anderen Kurvenverlauf als die Minimierung der Konzentrationsabweichungen. Sinnvoll ist die kombinierte Auswertung beider Fehler, sowohl der Konzentrations- als auch der Druck- (bzw. Temperatur-) abweichungen, wie es hier geschieht.

Aufbauend auf frühere Arbeiten /15/, in denen θ als Konstante angesetzt wurde, wird hier für θ eine lineare Temperaturabhängigkeit zugelassen:

$$\theta = \theta_0 + T \cdot \theta_T \quad (3.2)$$

Damit ist die Einbeziehung von isobaren Datensätzen möglich. Die Forderung (3.1) läßt sich mathematisch durch Differenzieren der Summe der Abstandsquadrate nach θ_0 und θ_T formulieren. Gleichzeitig muß erfüllt sein:

$$\frac{d \sum s_i^2}{d \theta_0} = 0 \quad (3.3)$$

und

$$\frac{d \sum s_i^2}{d \theta_T} = 0 \quad (3.4)$$

Um hieraus $\theta(T)$ berechnen zu können, müssen die Abstände s_i als Funktion von θ_0 und θ_T dargestellt werden. Dazu werden zunächst binäre Wechselwirkungsparameter θ_i an jedem einzelnen experimentellen Punkt bestimmt. Anschließend wird der Abstand s_i als lineare Funktion des Abstandes $\theta(T_i) - \theta_i$ ausgedrückt:

$$s_1 = \frac{d s_1}{d \theta} \cdot (\theta_0 + T_1 \cdot \theta_T - \theta_1)$$

$$\lambda_1 = (\theta_0 + T_1 \cdot \theta_T - \theta_1) \quad (3.5)$$

Die Ableitungen λ_1 lassen sich problemlos berechnen. Die entstehenden Gleichungen

$$\frac{d \sum \lambda_1^2}{d \theta_0} (\theta_0 + T_1 \theta_T - \theta_1)^2 \quad (3.6)$$

und

$$\frac{d \sum \lambda_1^2}{d \theta_T} (\theta_0 + T_1 \theta_T - \theta_1)^2 \quad (3.7)$$

können differenziert werden. Sie liefern Bestimmungsgleichungen für θ_0 und θ_T . Die genaue Herleitung aller Gleichungen findet sich in Anhang B.

Um eine sinnvolle Auswertung vornehmen zu können, muß der Druck bzw. Temperaturbereich auf 1 normiert werden, d.h. die gleiche Ausdehnung wie der Konzentrationsbereich haben. Der Konzentrationsbereich kann ebenfalls normiert werden, falls sich die Konzentrationen, wie es z.B. bei Wasser-Kohlenwasserstoffsystemen der Fall ist, nur über einen sehr kleinen Bereich erstrecken.

Hat man mehrere isobare Datensätze, müssen die für jeden Datensatz 1 bestimmten unterschiedlichen Temperaturabhängigkeiten zu einem globalen Ausdruck kombiniert werden. Dies geschieht durch Mittelung der Größen $\theta_{0,1}$ und $\theta_{T,1}$ unter Berücksichtigung der Güte der Datensätze.

Liegt nur ein Datensatz bei einer einzelnen Temperatur vor, liefert das Programm THETAN einen für diese Temperatur gültigen θ -Wert. Sind mehrere isotherme Datensätze bei verschiedenen Temperaturen vorhanden, werden die θ -Werte durch eine Regressionsgerade angenähert. Dazu werden die Datensätze wieder nach ihrer Güte gewichtet. Damit läßt sich θ als lineare Funktion von der Temperatur darstellen.

Die genaue Herleitung aller Gleichungen findet sich in Anhang A.

3.3 MOBEST

MOBEST (= Modellbestimmung) erstellt die Assoziationsmodelle. Mit Hilfe eines Simplexalgorithmus nach Nelder und Mead /22/ werden die Reinstoffparameter an experimentelle Daten angepaßt. Vorgegeben werden müssen die Zahl der Oligomere, aus der sich das Modell zusammensetzt. Empfehlenswert ist auch die Vorgabe der Größe der Assoziante, d.h. die Zahl der Monomere, die an jedem Assoziat beteiligt sind. Letzteres ist jedoch nicht unbedingt notwendig, da im Programm selbst Algorithmen eingebaut sind, die die Optimierung der Oligomergroße gestatten. Vorzugeben sind ferner Startwerte für sämtliche Modellparameter. Es empfiehlt sich, als Startwerte Parameter aus bereits erstellten Modellen zu verwenden oder davon abzuleiten. Die Suche nach Startwerten ist dann besonders einfach, wenn man mit Korrelationen (s.u.) arbeitet.

Zu den experimentellen Anpaßdaten gehören:

- Reinstoffdampfdrucke
- Flüssigvolumina
- Gasvolumina
- kritische Daten (T_C und p_C)
- binäre Systeme

Bei den Reinstoffdaten werden die relativen Abweichungen zwischen Experiment und Theorie berechnet. Bei den binären Systemen werden die Abweichungen bestimmt, die bei optimalster Darstellung eines experimentellen Datensatzes erreichbar sind (s.u.).

Alle Abweichungen zwischen Theorie und Experiment werden durch vorzuziehende Faktoren gewichtet.

Der Simplexalgorithmus bestimmt durch Summation über die Quadrate aller Abweichungen einen Wert der Zielfunktion. Dieser Funktionswert ist dem untersuchten Parametersatz zugeordnet. Durch Auswertung der Funktionswerte bereits behandelte Parametersätze wird durch das Simplexverfahren ein neuer Parametersatz berechnet. Die Suche nach neuen Parametersätzen wird so lange fortgesetzt, bis die Zielfunktion ein Minimum annimmt.

Binäre Daten wurden mit einbezogen, weil es sich zeigte, daß Reinstoffdaten allein nicht ausreichen, um das Modell eindeutig zu bestimmen. Trotz guter Beschreibung der Reinstoffdaten kann die Darstellung binärer Daten schlecht sein. Moorwood /15/ umging das Problem, indem er den Assoziationsgrad des Modells bei einer bestimmten Temperatur festlegte. Der Assoziationsgrad AF ist ein

Maß für die mittlere Assoziatgröße im Modell und wird nach dem Ausdruck

$$AF = \frac{1}{N} \sum_i v_i x_i \quad (3.7)$$

bestimmt. (Hierbei ist N = Gesamtzahl der Oligomere im Modell, v_i = Zahl der Monomere im Oligomer i , x_i = Konzentration des Oligomers i .)

Moorwood ermittelte den optimalen Assoziationsgrad, indem er für ein gefundenes Modell den Verlauf der θ -Werte in binären Kohlenwasserstoffsystemen als Funktion der Konzentration betrachtete. Die Konzentrationsabhängigkeit des binären Wechselwirkungsparameters gab ihm Anhaltspunkte für eine Korrektur des Assoziationsgrades. Die Suche nach dem besten Assoziationsgrad mußte so lange fortgesetzt werden, bis der Verlauf der θ -Werte über dem ganzen Konzentrationsbereich konstant war.

Der Nachteil dieser Methode ist, daß es ein reines "Probierverfahren" ist, bei dem es von der Erfahrung des Benutzers abhängt, wie schnell ein Modell gefunden wird. Als weiterer Nachteil erwies sich die Tatsache, daß der Assoziationsgrad zwar eine wichtige, jedoch nicht die allein bestimmende Größe ist, die die Wiedergabe binärer Daten beeinflußt: Bei der Suche von Modellen für Wasser zeigte es sich, daß Modelle existieren, die trotz eines identischen Assoziationsgrades unterschiedliche Eigenschaften bei der Darstellung von Mischungen besitzen. Deshalb wurde MOBEST mit einem Verfahren erweitert, das die direkte Anpassung an binäre Daten zuläßt. Gewählt wurde die bei der Beschreibung des Programmes THETAN vorgestellte Methode. Für den untersuchten Parametersatz wird ein Wechselwirkungsparameter θ ermittelt, der die experimentellen Punkte optimal wiedergibt. Die Summe der Quadrate der Abstände zwischen experimentellen Punkten und der theoretischen Kurve wird berechnet und durch die Zahl der vorliegenden Punkte geteilt. Die resultierende Standardabweichung bildet den Funktionswert für den Simplexalgorithmus.

Ebenso wie in THETAN kann θ temperaturunabhängig angenommen oder es kann eine lineare Temperaturabhängigkeit von θ zugelassen werden. Eine getrennte Anpassung an Siede- oder Taulinie ist möglich. Mehrere Datensätze können einzeln behandelt oder zusammengefaßt werden.

Zur Berechnung des kritischen Punktes wurde das von Moorwood vorgeschlagene Verfahren verwendet. Ferner wurde MOBEST mit der Möglichkeit ergänzt, Parameter zu korrelieren. Die große Zahl der

freien Parameter eines Modells mit vielen Oligomeren lässt sich so auf 10-12 Zahlenwerte (je nach Korrelation) reduzieren. Die Korrelationen sind in Anhang C angegeben.

Das Programm wurde von Peschel /17/ auf die Möglichkeit der Anpassung an kreuzassoziiierende Systeme erweitert. Systeme mit maximal drei Komponenten in der Mischung können so berechnet werden. Die Reinstoffmodelle der beteiligten Substanzen müssen in diesem Fall bereits vorliegen. Die Zahl und der Aufbau der Kreuzoligomere müssen angegeben werden. Es werden Phasengleichgewichte für einzelne Punkte der Mischung ermittelt und mit experimentellen Werten verglichen. Für jeden Punkt werden die Konzentrations- und Druck- (bei Isothermen) bzw. Temperaturabweichungen (bei Isobaren) bestimmt. Diese Werte bilden gewichtet und summiert die Zielfunktion für den Simplexalgorithmus. Damit können auch die Bildungsentropie und -enthalpie der Kreuzoligomere berechnet werden.

4. Vorstellungen über die molekulare Struktur des flüssigen Wassers

4.1. Einleitung

Das Wassermolekül kann an vier tetraedrisch angeordneten Enden Wasserstoff-Brücken mit Nachbarmolekülen ausbilden. Zusammen mit der geringen Größe des Wassermoleküls führt dies zu einer besonderen Dichte (s. Tab. 4.1) von bindungsfähigen Gruppen pro Volumeneinheit der Flüssigkeit und zur Ausbildung von dreidimensionalen Netzwerken.

Substanz	H ₂ O	CH ₃ OH	CH ₂ H ₅ OH	n-C ₃ H ₇ OH	n-C ₄ H ₉ OH
c(OH)	111.	24.7	17.1	13.4	10.9

Tabelle 4.1: Konzentration in Mol/l an OH-Gruppen in Wasser und Alkoholen bei 20 °C

Die große Zahl der geschlossenen Wasserstoffbrücken ist für den verhältnismäßig hohen Siedepunkt, die hohe kritische Temperatur und für eine Reihe weiterer Besonderheiten von Wasser verantwortlich. Abb. 4.1 zeigt die kritische Temperatur von Wasser, Alkoholen und Alkanen aufgetragen gegen das Molekulargewicht.

Die besondere Rolle von Wasser unter den Flüssigkeiten wird auch aus einer Anzahl von Anomalien deutlich, die reines Wasser auszeichnen und deren bekannteste das Dichtemaximum der Flüssigkeit bei 4°C ist. Eine Aufstellung aller Anomalien findet sich z.B. bei Horvath /23/.

Auch bei der Betrachtung des Mischungsverhaltens von Wasser ist die Sonderrolle von Wasser erkennbar. Beispielsweise sind die wie Wasser selbstassoziierten Alkohole mit Ausnahme von Methanol und Ethanol mit Hexan bei jeder Temperatur mischbar. Bei dem am stärksten selbstassoziierten Alkohol Methanol beträgt die gegenseitige Löslichkeit mit Hexan bei Zimmertemperatur (20 °C) 17 Molprozent /25/. Der obere kritische Lösungspunkt findet sich bei 35 °C /24/. Wasser löst sich dagegen mit $2.5 \cdot 10^{-4}$ Molprozent in Hexan und kann $3.5 \cdot 10^{-2}$ Molprozent Hexan aufnehmen /26/. Die gegenseitige Löslichkeit ist hier sehr gering und stark asymmetrisch.

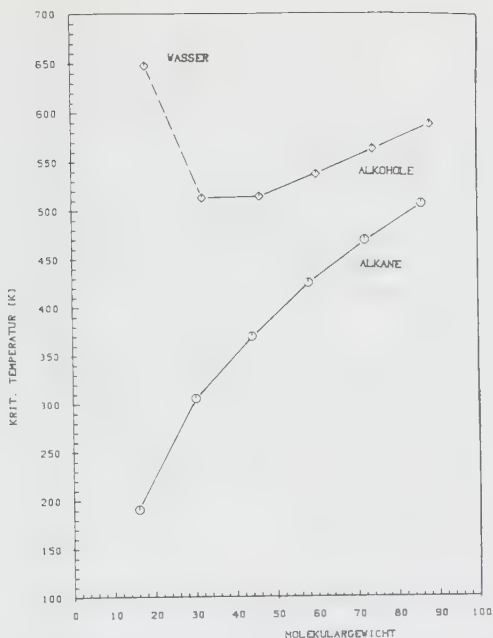


Abb. 4.1: Experimentelle kritische Temperaturen /66/ von verschiedenen Alkoholen und Alkanen und von Wasser in Abhängigkeit vom Molekulargewicht

Trotz der Bedeutung von Wasser für die technische Anwendung gelang es bis heute noch nicht, die Struktur des flüssigen Wassers aufzuklären. Zwar wurde eine Vielzahl von Modellen entwickelt, jedoch gelingt es diesen Modellen bis heute nur, Teilaspekte der physikalischen Natur von Wasser aufzuhellen.

Die für Wasser vorgeschlagenen Modelle lassen sich in fünf Gruppen anordnen:

- 1) Clustermodelle
- 2) Kontinuumsmodelle
- 3) Käfigmodelle (=Interstitial models)
- 4) Gittermodelle
- 5) Molekulardynamische Modelle und Modelle, die sich auf Zelltheorien stützen

4.2 Clustermodelle

Bei diesen Modellen wird angenommen, daß sich Wasser aus einer Mischung von räumlich getrennten Assoziaten und Einzelmolekülen zusammensetzt. Der geometrische Aufbau dieser Assoziate ist im allgemeinen genau definiert.

Eucken /27,28/ verwendet in seinen Arbeiten Assoziate, die sich aus 1 bis 8 Monomeren zusammensetzen zur Darstellung von Wasser. Er gibt den Konzentrationsverlauf dieser Assoziate zwischen 0 und 100 °C an. Eucken kann kalorische Daten von Wasser voraussagen. Davis und Litokowitz /29/ stellen sich vor, daß sich flüssiges Wasser aus Ringen von 6 Wassermolekülen zusammensetzt, die in verschiedenen dichten Packungen auftreten können. Eis-I-artige Molekülgruppen in Wasser, die in einer dichteren Eis-III-artigen Struktur dispergiert sind, vermuten Jhon et al. /30/. Mit steigender Temperatur sollen die Eis-I-Cluster zerfallen.

Frank und Wen /31,32/ führten die Vorstellungen der "Flickering clusters" ein. Diese Idee wurde von Nemethy und Scheraga /33/ aufgegriffen und weiterentwickelt. Danach sind Wassermoleküle durch Wasserstoffbrücken zu Molekülgruppen zusammengebunden. Durch den kooperativen Effekt der H-Brückenbildung (Owicki et al. /34/) neigen große Assoziate verstärkt zu einer zusätzlichen Anlagerung freier Moleküle. Es besteht die Tendenz dieser Assoziate, sich ständig zu vergrößern. Umgekehrt führt ein Aufbrechen von Wasserstoffbrücken zu einer Schwächung der Bindungen. Der Zerfall des Assoziats wird gefordert. Es entsteht so ein Gleichgewicht sich ständig auf und abbauender Cluster. Die Clustergröße variiert nach Nemethy und Scheraga /33/ zwischen 65 und 12 im Temperaturbereich von 0 bis 100 °C.

Die Idee der flickering clusters wurde von zahlreichen Autoren weiterverfolgt und modifiziert. Eine Zusammenstellung der entsprechenden Arbeiten findet sich bei Horvath /23/.

4.3 Kontinuumsmodelle.

Pople /35/ nimmt an, daß es beim Schmelzen von Eis nur zu einer Deformation der H-Brücken kommt. Die Wasserstoffbrücken werden verbogen und gedehnt. Die meisten Bindungen sollen jedoch intakt bleiben. Ähnliche Ideen entwickeln Bernal und Fowler /36/ und sie machen zusätzliche Annahmen über eine temperaturabhängige Nahordnung.

4.4 Kafiqmodelle

Nach Samoilov /37,38/ besitzt flussiges Wasser eine eisehnliche Kristallstruktur, aus der einzelne Monomere herausbrechen konnen. Diese Molekule lagern sich in die Hohlraume des Kristalls ein und sie konnen sich frei bewegen. Obwohl diese Vorstellung an die Struktur eines Festkorpers erinnert, lassen sich damit eine Fulle von Daten voraussagen, einschlieBlich von Losungsmittleigen-schaften von Wasser. Forslind /39/ entwickelt diese Ideen weiter und laBt zusatzlich Kristallfehler zu.

Fur Pauling /40/ ist Wasser ein Hydrat seiner selbst, ahnlich den Wasser - Kohlenwasserstoffhydraten. Er diskutiert verschiedene Zellformen aus 20 und 24 Molekulen. Innerhalb der Zellen konnen sich die Wassermolekule frei bewegen. Die Zellen sind durch Wasserstoffbrucken miteinander verbunden. Frank und Quist /41/ haben Paulings Ansatz quantitativ ausgewertet.

4.5 Gittermodelle

Die Autoren, die diese Vorstellungen favorisieren, nehmen ein Netzwerk aus Molekulen an, die durch H-Brucken aneinander gebunden sind. Die Wasserstoffbrucken sollen mit steigender Temperatur allmahlich aufbrechen. Nur ungebundene Zustande werden betrachtet. Ruckschlusse auf Stoffeigenschaften werden aus der Zahl der zerstorten H-Brucken getroffen. Levine und Perram /42/ haben zuerst diesen Weg beschritten.

Luck /43/ gelang es, mit diesem einfachen Ansatz kalorimetrische GroBen, Dichte und Oberflachenspannung von Wasser zu beschreiben. Die Zahl der gebrochenen Wasserstoffbrucken bestimmte er aus IR-Messungen. Der Erfolg dieses Ansatzes weist auf die Bedeutung aufgebrochener Bindungen fur die Stoffeigenschaften von Wasser hin.

4.6 Molekuldynamische Modelle und Modelle, die sich auf Zell-theorien stutzen

Beide Ansätze setzen keine bestimmte Anordnung der Wassermolekule voraus, sondern versuchen, allein aus Molekuleigenschaften und Wechselwirkungspotentialen Aussagen uber die Eigenschaften von Wasser zu treffen. Im Prinzip sollten solche Vorgehensweisen besonders erfolgreich sein. Ihre Begrenzung liegt jedoch in der ungenauen Kenntnis der Molekulpotentiale und in den notwendigen Naherungen bei der Ausfuhrung der Rechnungen.

Weres und Rice /44/ untersuchen die Bewegung eines Molekuls, das sich in einem von seinen Nachbaratomen gebildeten Feld bewegt. Die Ausbildung von H-Brücken wird zugelassen. Durch diese Vorgehensweise können sie Rückschlüsse auf kalorimetrische Eigenschaften und die Dichten von Wasser treffen.

Rahman und Stillinger /45/ betrachten das Verhalten von $6 \times 6 \times 6$ Molekülen in einem festgelegten Volumen. Die Molekulpotentiale werden durch Überlagerung eines ungerichteten Lennard-Jones-Potentials und gerichteter elektrostatischer Anteile gebildet. Letztere sollen die Brückenbindungskräfte darstellen. Als Ergebnis stellt sich ein Gitter durch H-Brücken verbundener Moleküle ein. Das Gitter ist tetraedisch orientiert, mit vielen Fehlern behaftet und stark deformiert.

Ergebnisse vergleichbarer Rechnungen, die im Zweidimensionalen durchgeführt wurden, zeigt Abb. 4.2. Weiterentwicklungen dieses interessanten Ansatzes finden sich bei einer Reihe von Autoren /47,48/. Obwohl natürlich die Resultate von den Wechselwirkungspotentialen abhängen, ermöglicht dieser Ansatz doch einen tieferen Einblick in das Verhalten von Wasser als Flüssigkeit.

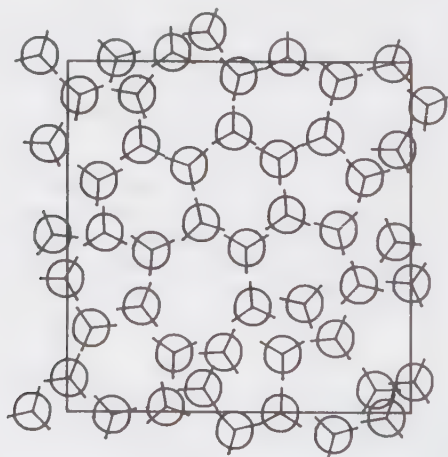


Abb. 4.2: Anordnung von wasserähnlichen Teilchen in der Ebene ermittelt mit Hilfe von molekulardynamischen Rechnungen (nach Ben-Naim /46/). Das Molekulpotential ist hier gebildet als Überlagerung eines kugelsymmetrischen Anteils und eines gerichteten Beitrags. Letzterer repräsentiert die Fähigkeit des Wassermoleküls, H-Brücken auszubilden

5. Erstellung von Assoziationsmodellen für Wasser

5.1 Anforderungen an das Wassermodell

Durch die Ausbildung von verzweigten Netzwerken besitzt Wasser eine Assoziationsstruktur, die durch Einführung einzelner Assoziate nicht unmittelbar wiedergegeben werden kann. Nun weisen aber bereits früher gemachte Erfahrungen /15/ darauf hin, daß es möglich ist, das Assoziationsmodell dahingehend zu vereinfachen, daß nur einige Oligomere berücksichtigt werden, obwohl in Wirklichkeit mehr Oligomere vorhanden sein mögen. Deshalb ist es sinnvoll zu überprüfen, inwieweit sich auch kompliziertere Assoziationsstrukturen, wie sie bei Wasser vorkommen, beschreiben werden können.

Ein Wassermodell sollte möglichst folgende Eigenschaften des Wassers darstellen

Die Reinstoffdaten: Dazu gehören Dampfdrucke, Flüssig- und Gasdichten und die Lage des kritischen Punktes

Die Gas-Flüssig-Gleichgewichte

Die Flüssig-Flüssig-Gleichgewichte, angefangen von geringsten gegenseitigen Löslichkeiten bis zur fast vollständigen Mischbarkeit

Wünschenswert wäre die Beschreibbarkeit von Phasengleichgewichten über große Temperaturbereiche (vom Schmelzpunkt bis zum kritischen Punkt des Wassers und darüber hinaus) und Drucke (0-1000 bar). Nach Möglichkeit sollten die binären Wechselwirkungsparameter in den Flüssig-Flüssig- und Gas-Flüssig-Gleichgewichten identischer Systeme gleich sein. Sie sollten keine Funktion von Druck und Zusammensetzung sein und möglichst wenig von der Temperatur abhängen.

Mit anderen Methoden können diese Anforderungen bis jetzt nur teilweise realisiert werden.

5.2 Literaturübersicht

Aktivitätskoeffizientenverfahren mit z.B. der Wilson- oder NRTL-Gleichung können Gas-Flüssig-Phasengleichgewichte mit stark assoziierenden Substanzen (z.B. Alkohole) gut beschreiben. Diese Ansätze sind jedoch auf niedrige Drucke (< 7 bar) beschränkt. Die Wiedergabe guter experimenteller Daten, die mit diesen Verfahren erreicht werden kann, nimmt jedoch mit schwächer werdender Wechselwirkung der Wasser- und der Fremdmoleküle ab.

Flüssig-Flüssig-Gleichgewichte sind mit Aktivitätskoeffizientenverfahren nur dann beschreibbar, wenn die Freie Enthalpie G^E für beide Phasen getrennt entwickelt wird /49/. Dies führt zu einer Vielzahl von Parametern. Eine gleichzeitige Darstellung der Gas-Flüssig- und Flüssig-Flüssig-Gleichgewichte ist danach nicht möglich.

Versuche, wässrige Phasengleichgewichte mit Zustandsgleichungen zu beschreiben, wurden an Wasser-Kohlenwasserstoff- und Wasser-Inertgas-Systemen durchgeführt. Diese Systeme zeichnen sich durch sehr kleine gegenseitige Löslichkeiten aus. Es werden verschiedene Zustandsgleichungen vom Typ Peng-Robinson /50/, Soave-Redlich-Kwong /51/ und andere /26,52-54/ verwendet. Die Mischungsregeln sind zwar einfach und von der Art der Glgen. 2.23 und 2.24, jedoch müssen in den Flüssig-Flüssig-Gleichgewichten die binären Wechselwirkungsparameter an beiden Phasen getrennt angepaßt werden. Für die Beschreibung der Löslichkeiten von Kohlenwasserstoffen und Inertgasen in Wasser sind kompliziert temperaturabhängige Wechselwirkungsparameter notwendig. Die Gasphase kann dagegen unproblematisch mit einbezogen werden.

Um die Zusammensetzungen beider Phasen mit nur einem binären Wechselwirkungsparameter zu beschreiben, müssen die Zustandsgleichungsverfahren modifiziert werden.

Eine Möglichkeit besteht in der Korrektur der b-Werte (Kovolumen) für Wasser, wie es von Wenzel und Rupp /56/ durchgeführt wurde. Die Korrektur ist temperaturabhängig.

Weitere Möglichkeiten sind durch die Einführung von konzentrationsabhängigen Mischungsregeln und durch die Verwendung eines Assoziationsmodelles für Wasser gegeben.

Kabadi et al. /57/ fügen der Mischungsregel für a (Glg. 2.23) einen von der Kohlenwasserstoffkonzentration in Wasser abhängigen Term hinzu. Sie benötigen zwei temperaturunabhängige binäre Parameter, die sie mit Hilfe einer Gruppenbeitragsmethode abschätzen. Löslichkeiten von Wasser-Kohlenwasserstoff-Mischungen können sie mit einem mittleren relativen Fehler von 50% voraussagen.

Auch Luedecke und Prausnitz /58/ verwenden eine konzentrationsabhängige Mischungsregel. Sie können mit drei binären, nicht von der Temperatur abhängigen Parametern, experimentelle Wasser-Kohlenwasserstoff-Daten berechnen.

Møllerup /59/, Li et al. /60/ und Mathias et al. /61/ gehen vom Konzept der lokalen Zusammensetzung aus, wie es sich bei Aktivi-

tatskoeffizientenverfahren bewahrt hat. Aus diesem Konzept leiten sie ihre Mischungsregeln her. Je nach Vorgehensweise sind damit die Mischungen unterschiedlicher Stoffgruppen mit Wasser beschreibbar. Es werden jeweils drei temperaturunabhängige binäre Parameter benötigt. Es lassen sich damit die Henrykoeffizienten für die Löslichkeiten leichter Gase in Wasser /59/, die Löslichkeiten einzelner schwerer Kohlenwasserstoffe in Wasser /61/, bzw. die Gas-Flüssig-Gleichgewichte leichter Kohlenwasserstoffe mit Wasser /60/ beschreiben. Gas-Flüssig-Gleichgewichte mit Aceton, Methanol oder Ammoniak können bei einzelnen Temperaturen dargestellt werden.

Eine Assoziationstheorie zur Beschreibung von Wasser-Kohlenwasserstoffsystemen wird in der Arbeit von Hu et al. /13/ vorgeschlagen. Sie lassen Assoziate beliebiger Größe für Wasser zu. Die physikalischen Parameter der Assoziate werden durch Korrelationen verbunden. Die Erstellung des Reinstoffmodells erfolgt durch Anpassung an Dampfdrucke, Flüssigkeitsdichten und an binäre Systeme (Henrykoeffizienten von Methan in Wasser). Durch Einführung eines linear von der Temperatur abhängigen binären Parameters können Hu et al. /13/ die Henry-Koeffizienten von Kohlenwasserstoffen und inerten Gasen über 200-300 °C, je nach System, beschreiben.

Grenzeuser et al. /12/ und Gmehling et al. /62/ verwenden ihre Assoziationstheorie unter anderem zur Darstellung von Wasser-Alkohol-, Wasser-Aceton- und Wasser-Carbonsäure-Gleichgewichten. Sie untersuchen nur Gas-Flüssig-Gleichgewichte. Die selbstassoziiierenden Substanzen werden allein durch Monomere und Dimere beschrieben. Die Aufstellung des Reinstoffmodells erfolgt wieder durch Anpassen an experimentelle Reinstoffdaten. Entsprechend der Beschränkung der Methode auf Assoziate geringer Größe können die Autoren solche Phasengleichgewichte nicht mit befriedigendem Erfolg beschreiben, in denen die starke Selbstassoziation des Wassers eine entscheidende Rolle spielt. Dazu gehören Temperaturen, die nicht weit über dem Schmelzpunkt des Wassers liegen, ferner Systeme, in denen die starke Selbstassoziation des Wassers nicht durch die Bildung von Kreuzassoziaten aufgehoben wird (z.B. Wasser-Alkan-Systeme).

Erste Versuche, wässrige Phasengleichgewichte mit der in dieser Arbeit verwendeten Methode darzustellen, wurden von Baumgärtner /14/ vorgenommen. Er kann zeigen, daß sich Wasser-Alkan- und Wasser-Inertgas-Systeme durch Verwendung eines Assoziationsmodells für Wasser beschreiben lassen. Allerdings reproduziert sein Wassermodell die Reinstoffdaten nur mit mäßiger Genauigkeit, und es ergeben sich größere Abweichungen in Phasengleichgewichten mit schweren Kohlenwasserstoffen und bei hohen Drucken.

5.3 Vorgehensweise bei der Modellerstellung

Die Absicht war zunächst, ein möglichst einfaches Wassermodell zu erstellen, das sowohl Reinstoffdaten als auch Phasengleichgewichte von Wasser mit Inertgasen und Alkanen gut beschreibt, wobei hohe Drucke und schwere Kohlenwasserstoffe eingeschlossen sein sollten. Zusätzlich sollten die binaren Wechselwirkungsparameter keine Funktion des Druckes und der Zusammensetzung des Systems sein.

Wie bei Baumgärtner /14/ und Moorwood /15/ wurden die Modelle durch Anpassen an Reinstoffdaten von Wasser und an binäre Systeme, die neben Wasser entweder ein Alkan oder ein Inertgas enthielten, erstellt. Solche binären Systeme wurden gewählt, weil davon ausgegangen wurde, daß sich hier keine Kreuzassoziation bildet, die sich der Selbstassoziation des Wassers überlagert.

Zu den Reinstoffdaten gehörten Dampfdrucke im Bereich von 5 °C bis 366 °C, Flüssigkeits- und Dampfdichten im gleichen Temperaturbereich, ferner der kritische Druck P_c und die kritische Temperatur T_c von Wasser.

Schwierigkeiten bereitete die Auswahl geeigneter binärer experimenteller Daten. Sie sind häufig von zweifelhafter Qualität. Vergleicht man die Ergebnisse verschiedener Autoren, finden sich bei den Löslichkeitsdaten Unterschiede bis zu 100 % und mehr. Die Ursachen liegen in den sehr kleinen Konzentrationen, die nur schwierig exakt zu vermessen sind. Gute Daten sind jedoch für eine zuverlässige Modellbestimmung entscheidend wichtig.

Nach eingehender Analyse verschiedener Daten wurden hauptsächlich die Meßergebnisse von Tsonopolous /26/ (Wasser-Hexan) verwendet. Weiterhin wurden Daten von Sage und Lacey /63/ (Wasser-Butan) und Wiebe et al. /64/ (Wasser-Stickstoff) zur Anpassung herangezogen.

Die Messungen von Tsonopolous /26/ sind jüngeren Datums (1984) und, wie ein Vergleich mit anderen Autoren zeigt, sind sie von sehr guter Qualität. Die verwendeten Flüssig-Flüssig-Gleichgewichtspunkte des Systems Wasser-Hexan wurden aus einer Gleichung berechnet, die Tsonopolous zur Korrelation seiner Meßpunkte angegeben hat. Für die Erstellung des Modells wurden Daten aus einem Temperaturbereich zwischen 5 °C und 220 °C verwendet.

Obwohl die Güte der isothermen Datensätze von Sage und Lacey /63/ nicht sicher einzuschätzen ist, wurden sie trotzdem verwendet. Es waren die einzigen verfügbaren Messungen, bei denen das Phasengleichgewicht von Wasser mit einem Kohlenwasserstoff mittlerer Größe über größere Druck- und Temperaturbereiche untersucht wird.

Auch die Qualität der Messungen von Wiebe et al. /64/ kann nicht zuverlässig beurteilt werden, da keine Vergleichsdaten anderer Autoren vorlagen. Die Stickstoff-Wasser-Daten wurden in einigen Fällen zusammen mit Hexan-Wasser-Daten verwendet. Durch Anpassung an beide Systeme sollte sichergestellt werden, daß gleichzeitig leichte Gase bis zu hohen Drucken und schwerere Kohlenwasserstoffe darstellbar sind.

Die Modellbestimmungen wurden an der Cyber 173 und später an der Cyber 845 des Regionalen Rechenzentrums der Universität Erlangen-Nürnberg durchgeführt. Die Rechnungen bedeuteten einen relativ großen Aufwand an Rechenzeit. So benötigte ein durchschnittlicher Lauf mit 2000 Iterationen des Simplexverfahrens und fünf binären Punkten ca. 2000 Sekunden an CPU-Zeit (Cyber 845).

Für jedes erstellte Modell wurde, falls es vielversprechend aussah, eine Reihe von Testsystemen mit Inertgasen sowie leichten und schweren Kohlenwasserstoffen berechnet. Dies war notwendig, um das Modell zuverlässig beurteilen zu können. Eine gute Darstellung der binären Systeme, an die angepaßt wurde, gewährleistet nicht immer eine gute Beschreibung anderer Systeme.

Um die Zahl der freien Parameter zu reduzieren, wurde neben der Anwendung von Korrelationen vor allem versucht, die Modelle zu vereinfachen. Dies geschah durch Beschränkung auf 4 und später auf 3 Teilchenarten. (Versuchsweise wurde auch mit 2 Spezies gearbeitet.) Weniger Oligomere bieten den Vorteil, daß dadurch die Rechenzeiten reduziert und die Rechnungen vereinfacht werden.

Eine Vielzahl verschiedener Modelle wurden ausgetestet, z.B.

1 2 4 8 12,	1 4 8 12,	1 4 6 12,
1-3-10-24,	1-3-10-22,	1-4-10-24,
1 10-30,	1-4-16,	1-5-14,
1-4-14,	1-4-12,	1-4-6,
1 2-5,	1-28,	1-12,
1-10,	1-5,	1-4

u.s.w.

Zunächst war das Programm so angelegt, daß die Teilchenarten fest vorgegeben werden mußten, danach wurde das Programm so erweitert, daß es die Größe der Assoziante selbst passend auswählen konnte.

Es zeigte sich jedoch, daß die genaue Größe eines Oligomers innerhalb eines Modells nicht entscheidend für die Beschreibung experimenteller Daten ist. Das 1-4-6-12 Modell führt praktisch zu gleichen Ergebnissen wie das 1-4-8-12 Modell. Dies deutet darauf hin, daß es ausreicht, Stellvertreter für bestimmte Assoziationsgrößen einzuführen.

Die Modelle mit sehr großen Oligomeren (z.B. 1-28, 1-10-30) sind von Arbeiten (z.B. /43/) inspiriert, die für Wasser einen sehr hohen Assoziationsgrad vermuten. Die Modelle bringen jedoch keine Vorteile gegenüber einfacheren Modellen.

Bei den Modellen 1-3-10-24, 1-4-10-24 usw. wurde speziell versucht, den "Knick" zu berücksichtigen, den einige Wassereigenschaften bei 35 °C aufweisen. Eine Zusammenstellung der Besonderheiten bei dieser Temperatur finden sich bei Horvath /23/. Insbesondere nimmt die Löslichkeit von Kohlenwasserstoffen und vielen anderen Stoffen in Wasser unterhalb dieser Temperatur wieder zu. Es wurde zunächst ein Modell mit drei kleinen Oligomeren (z.B. 1-3-10) durch Anpassen an Reinstoffdaten oberhalb 60 °C aufgestellt. Der Assoziationsgrad wurde bei 85 °C festgelegt (z.B. mit dem Wert 8.7). Mit den so entwickelten Modellen ließen sich die binären Systeme bei hohen Temperaturen gut beschreiben. Anschließend wurde durch Einführung eines weiteren sehr großen Oligomeres (z.B. ein 24-mer) versucht, die Modelle auch auf tiefere Temperaturen auszudehnen. Dies gelang jedoch nur beschränkt. Trotz der größeren Komplexität des Modells ergaben sich keine günstigeren Eigenschaften als bei einfacheren Modellen mit 3 Oligomeren. Zusätzlich wurde hier die Temperaturabhängigkeit des Wechselwirkungsparameters weiter verkompliziert.

Zwischen allen Spezies des Wassers einerseits und dem Monomer des Mischungspartners andererseits müssen physikalische Wechselwirkungsparameter θ_{1i} definiert werden. In der Mehrzahl der Anpassversuche wurden sie durch die gleiche Korrelation verbunden, die bereits von Moorwood /15/ und Baumgärtner /14/ vorgeschlagen wurde:

$$\theta_{1i} = \theta - (\nu_i - 1) \cdot \phi \quad (5.1)$$

(Hierbei bezieht sich der Index i auf die i-te Spezies von Wasser. ν_i gibt die Zahl der Monomere im Oligomer i an. ϕ ist eine modellabhängige Konstante, sie wird für alle Mischungen von Wasser mit anderen Substanzen konstant gehalten; ϕ wird bei der Aufstellung des Modells bestimmt. θ ist der binäre Wechselwirkungsparameter, der an jedes binäre System einzeln angepaßt werden muß.) Die physikalischen Wechselwirkungsparameter zwischen allen Teilchenarten des Wassers werden Null gesetzt.

Durch Freigabe aller physikalischen Wechselwirkungsparameter θ_{ij} wurde versucht, die Flexibilität des Modells zu erhöhen. Es zeigte sich, daß sich damit die Ergebnisse allgemein verbessern lassen. Die Veränderungen sind jedoch so gering, daß dieser Ansatz wieder fallengelassen wurde. Die kleinen Verbesserungen rechtfertigen nicht die Einführung eines weiteren Parameters.

Vergleichbar waren die Resultate nach der Einführung von physikalischen Wechselwirkungsparametern zwischen den Oligomeren des Wassers. Hier sollte der physikalischen Wechselwirkung zwischen den Assoziaten Rechnung getragen werden. Auch mit diesem Ansatz kam es nur zu geringen Verbesserungen. Zusätzlich trat hier das Problem auf, daß schon bei kleinen Werten der neu eingeführten Wechselwirkungsparameter die Resultate des chemischen Gleichgewichtes nicht mehr eindeutig waren. Es kam zu einer Aufspaltung der Lösungen des chemischen Gleichgewichtes, wie es in Kap. 9 beschrieben wird.

Es wurde auch versucht, allein an Reinstoffdaten anzupassen. Dabei zeigte sich, daß sich die Systeme Wasser-Inertgas und die Mischungen von Wasser mit leichten Kohlenwasserstoffen beschreiben ließen, wenn man den Assoziationsgrad von Wasser bei 40 °C (entsprechend einer reduzierten Temperatur T_r von ca. 0,5) auf Werte zwischen 7 und 9 beschränkte. Zusätzlich wurden die Reinstoffdaten mit diesen Modellen sehr gut dargestellt (z.B. mittlerer Dampfdruckfehler bis 330 °C: 1 Promille, relativer Fehler bei den Dichten im gleichen Temperaturintervall: maximal 2 %). Probleme stellten sich für die Flüssig-Flüssig-Gleichgewichte von Wasser mit höheren Kohlenwasserstoffen ein. Ab Butan wurden die Löslichkeiten in der organischen Phase zunehmend schlechter beschrieben, ab Hexan konnten sich berechnete und experimentelle Konzentrationen um den Faktor 10 und mehr unterscheiden.

Im ganzen wurden ca. 400 Modellrechnungen durchgeführt. In drei-viertel aller Fälle wurde gleichzeitig an Reinstoff- und binäre Daten angepaßt. Das Ergebnis war schließlich eine Reihe von guten Modellen, von denen jedes Wasser-Alkan- und Wasser-Inertgas-Daten zufriedenstellend darstellte und bessere Ergebnisse zeigte als die anderen Verfahren, die sich nur auf die Beschreibung einer Phase, auf die Vorhersage der Henrykoeffizienten oder auf die Vorhersage der Phasengleichgewichte von Wasser mit leichten oder schweren Kohlenwasserstoffen beschränken. Keines der Modelle konnte dagegen binäre Phasengleichgewichte mit der Genauigkeit beschreiben, die man bei Phasengleichgewichtsrechnungen anderer selbstassoziiierender Substanzen (z.B. Methanol) mit Kohlenwasserstoffen gewohnt war.

6. Phasengleichgewichte zwischen Wasser und Inertgasen bzw. Alkanen

Für die Beschreibung der Phasengleichgewichte mit Inertgasen und Alkanen wurde schließlich ein 1-4-14 Modell ausgewählt, das im Mittel die besten Ergebnisse aufwies. Mit diesem Modell werden die Dampfdrücke von Wasser mit einer durchschnittlichen Genauigkeit von 0.9 % beschrieben. Dichten werden zufriedenstellend dargestellt. Der kritische Punkt stimmt nahezu exakt (s. Tab. 6.1). Die Modellparameter finden sich in Anhang D.

Temperatur	Dampfdruck		Flüssigvolumina		Gasvolumina	
[T]	[bar]		[dm ³ /mol]		[dm ³ /mol]	
	P _{ber}	P _{exp}	V _{ber}	V _{exp}	V _{ber}	V _{exp}
278.15	.008784	.008723	.01852	.01802	26510.	26510.
293.15	.02332	.02337	.01855	.01805	10430.	10420.
333.15	.1972	.1991	.01858	.01832	1389.	1384.
373.15	1.008	1.013	.01856	.01880	30.44	30.15
443.15	8.025	7.920	.01858	.02008	4.461	4.372
513.15	34.00	33.48	.01951	.02214	1.091	1.074
553.15	64.59	64.19	.02120	.02400	.5431	.5420
603.15	127.8	128.6	.02564	.02814	.2267	.2334
634.15	186.3	189.0	.03360	.03475	.1152	.1222
647.1 *)	220.5	220.5				
648.8 **)						

*) experimentelle kritische Temperatur

**) berechnete kritische Temperatur

Tabelle 6.1: Vergleich experimenteller /65/ und theoretischer Dampfdrücke und Dichten des 1-4-14 Wassermodelles. Experimentelle kritische Daten aus der Sammlung von Ambrose /66/.

Untersucht wurden die wässerigen Phasengleichgewichte der Inertgase Argon und Stickstoff, außerdem die Phasengleichgewichte von Wasser mit Alkanen der Kohlenstoffzahl C₁ bis C₉. Für höhere Kohlenwasserstoffe lagen keine Messungen vor, bei denen die Zusammensetzungen beider flüssigen Phasen bei identischen Temperaturen untersucht worden waren.

Ungesättigte Kohlenwasserstoffe und Aromaten mußten hier ausgeschlossen werden. Die vorausgesagte Löslichkeit von Wasser in diesen Substanzen ist bei Zimmertemperatur durchschnittlich um den Faktor 10 zu klein, wenn man diese Stoffe als inert behandelt, und wenn man θ an die Konzentrationen der wässrigen Phase anpaßt. Bei höheren Temperaturen werden die Abweichungen geringer. Die Unterschiede in den Konzentrationen bei den tieferen Temperaturen deutet auf die Ausbildung von Wasserstoffbrücken zwischen Wasser und diesen Kohlenwasserstoffen hin. Dies ist im Einklang mit Literaturergebnissen /67/. Diese Substanzen müssen deshalb als halbinerte Stoffe angesehen werden.

Wegen der geringen Konzentrationen beeinflussen kleine Schwankungen des θ -Wertes die Löslichkeiten stark. Ein θ -Wert von 0.35 ergibt bei 40 °C eine Löslichkeit von $4.0 \cdot 10^{-4}$ Molprozent Hexan in Wasser. Setzt man $\theta = 0.36$ erhält man $3.0 \cdot 10^{-4}$ Molprozent. Der Einfluß einer Änderung in θ auf die Löslichkeit ist in der organischen Phase weniger stark ausgeprägt. Deshalb wurden die θ -Werte ausschließlich an die wässrige Phase angepaßt.

Für alle Phasengleichgewichte mit Ausnahme des Systems Methan-Wasser wurde ein quadratischer Ansatz für die Temperaturabhängigkeit von θ gewählt:

$$\theta = \theta_0 + \theta_T \cdot T + \theta_Q \cdot T^2 \quad (6.1)$$

Im Phasengleichgewicht Methan-Wasser genügte ein linearer Ausdruck in θ , da nur Messungen in einem Temperaturbereich von 34 °C vorlagen. Also:

$$\theta = \theta_0 + \theta_T \cdot T \quad (6.2)$$

In Tabelle 6.2 sind alle verwendeten binären Anpaßparameter eingetragen. Abbildungen 6.1 bis 6.10 zeigen die Ergebnisse der Rechnungen im Vergleich zu den Experimenten. Bei Argon und Methan werden für die flüssige Phase keine Vergleichsdaten gezeigt, da nur Henrykoeffizienten vorlagen. Die θ -Werte wurden an diese Henrykoeffizienten angepaßt. Abb. 6.5 zeigt Hochdruckdaten des Systems Wasser-Propan: Bei 344.3 K kommt es über 27 bar zu einer Flüssig-Flüssig-Entmischung. Die Isothermen bei 377.6 K und 344.3 K stellen dagegen reine Gas-Flüssig-Gleichgewichte dar. In Abb. 6.6 sind die Konzentrationen beider flüssiger und der gasförmigen Phase bei den Koexistenzdrücken aller drei Phasen aufgetragen. Das Phasengleichgewicht Wasser-Butan ist in Abb. 6.7 und Abb. 6.8 dargestellt. Unter ca. 425 K (Abb. 6.7) findet sich wieder gleichzeitig ein Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht (bei hohen Drucken) und ein Gas-Flüssig-Gleichgewicht (bei tiefen Drucken). Die von Sage und Lacey /63/ vermessene Isotherme bei 510 K konnte

in die quadratische θ -Wert-Korrelation nicht mehr mit einbezogen werden, da die korrelierten θ -Werte zu klein waren. Die entsprechende Kurve wurde in Abb. 6.7 aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen. Verzichtet man auf die quadratische θ -Wert-Korrelation, wird das System bei dieser Temperatur jedoch sehr gut wiedergegeben.

Substanz	Temperaturbereich	Druckbereich	θ_0	θ_T	θ_Q
	[K]	[bar]		$\cdot 10^2$	$\cdot 10^5$
Stickstoff	298 - 373	0 - 981	.1158	.4307	-1.357
Methan	310 - 344	0 - 689	.3451	.1579	-
Ethan	344 - 444	0 - 689	.3661	.2419	-.8643
Propan	278 - 444	0 - 207	.3566	.2310	-.9902
Butan	280 - 477	0 - 689	.3432	.1329	-.3929
Hexan	278 - 493	0 - 50	.2938	.2161	-.9221
Oktan	273 - 515	0 - 48	.2688	.1722	-.6692

Tabelle 6.2: Binäre Wechselwirkungsparameter nach Glgen. 6.1 und 6.2 zur Darstellung der Phasengleichgewichte verschiedener Alkane mit Wasser.

In Abb. 6.8 (Wasser-Butan), Abb. 6.9 (Wasser-Hexan) und Abb. 6.10 (Wasser-Oktan) sind wieder die Zusammensetzungen beider flüssigen Phasen für den Koexistenzdruck aller drei Phasen dargestellt. In Abb. 6.10 ist zusätzlich die Zusammensetzung der Gasphase eingetragen. Für die beiden anderen Systeme lagen keine experimentellen Daten für die Zusammensetzung der Gasphase vor. Tabelle 6.3 zeigt den vorausgesagten Wassergehalt y_{theor} der organischen Phase einiger höheren Alkane, der sich nach Anpassen des θ -Wertes an die Konzentrationen x_{exp} der wässrigen Phase ergab. Gemessene Werte für die Löslichkeit y_{exp} von Wasser in der organischen Phase sind mit eingetragen. Angepaßt wurde ausschließlich an die Daten von Polak und Lu /76/.

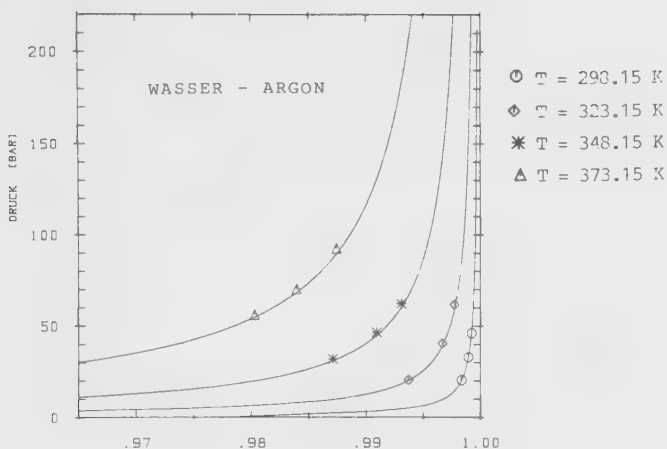


Abb. 6.1: Zusammensetzung der Gasphase im System Wasser - Argon berechnet mit drei binaren Anpaßparametern nach Tabelle 6.2. Die binären Parameter wurden an die Henrykoeffizienten /68/ angepaßt. Experimentelle Daten nach Rigby und Prausnitz /69/.

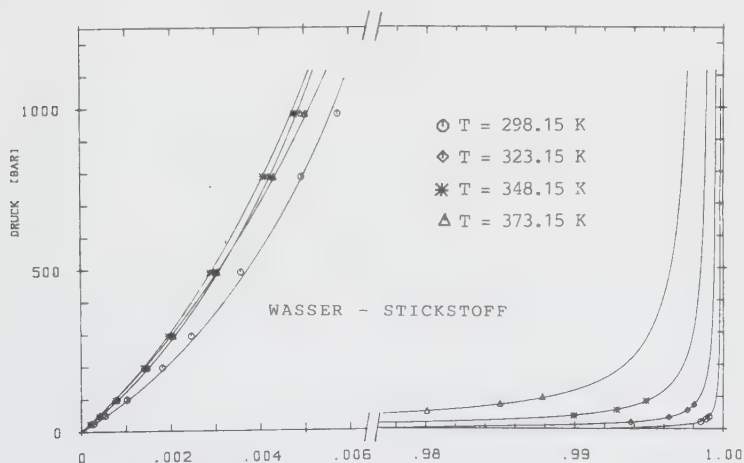


Abb. 6.2: Siedegleichgewicht im System Wasser - Stickstoff. Drei binäre Anpaßparameter nach Tabelle 6.2. Experimentelle Daten: Wiebe et al. /64/ (wassrige Phase), Rigby und Prausnitz /69/ (Gasphase)

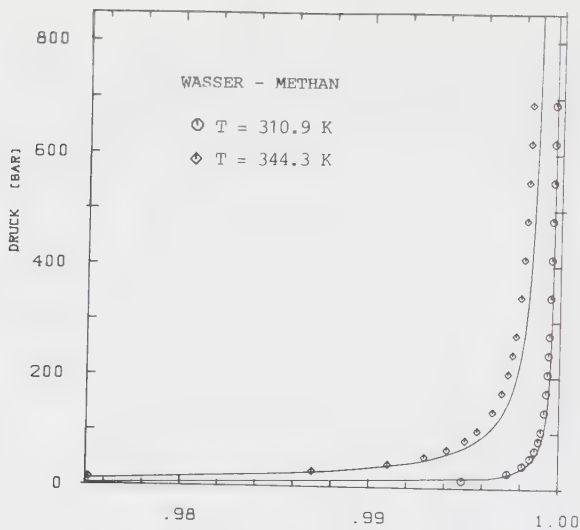


Abb. 6.3: Zusammensetzung der Gasphase im System Wasser - Methan berechnet mit drei binären Anpaßparametern nach Tabelle 6.2. Die binären Parameter wurden an die Henrykoeffizienten /68/ angepaßt. Experimentelle Daten nach Sage und Lacey /63/.

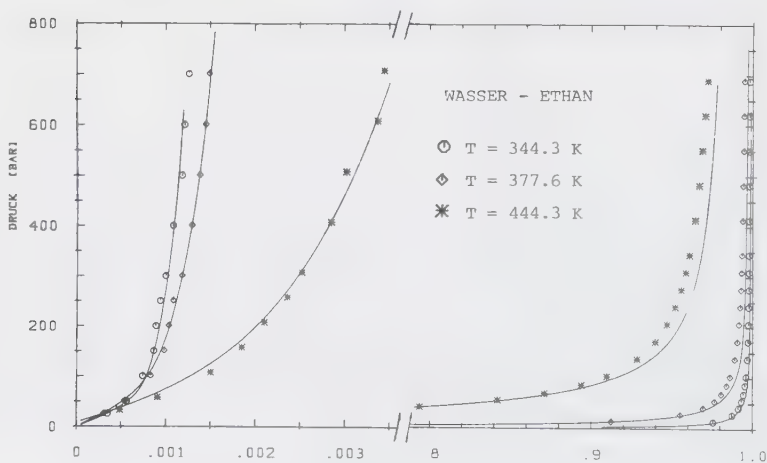


Abb. 6.4: Siedegleichgewicht im System Wasser - Ethan. Drei binäre Anpaßparameter nach Tabelle 6.2. Experimentelle Daten: Sage und Lacey /63/ (Gasphase), aus Landoldt und Bornstein /70/ (wassrige Phase)

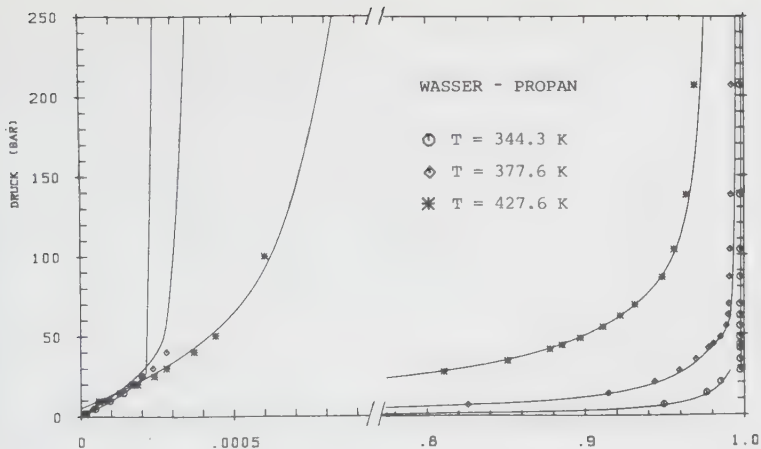


Abb. 6.5: Phasengleichgewicht im System Wasser - Propan. Drei binäre Anpassparameter nach Tabelle 6.2. Bei der Isothermen bei 377 K kommt es über 27 bar zu einer Flüssig-Flüssig-Entmischung. Experimentelle Daten: Kobayashi und Katz /71/ (Gasphase), aus Landolt und Bornstein /70/ (wässrige Phase)

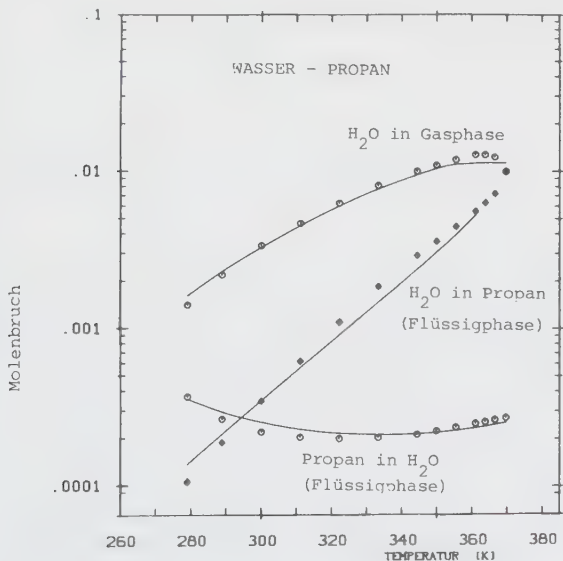


Abb. 6.6: Zusammensetzung beider flüssiger und der gasförmigen Phase bei den experimentellen Koexistenzdrücken aller drei Phasen. Drei binäre Anpassparameter nach Tabelle 6.2. Experimentelle Daten nach Kobayashi und Katz /71/

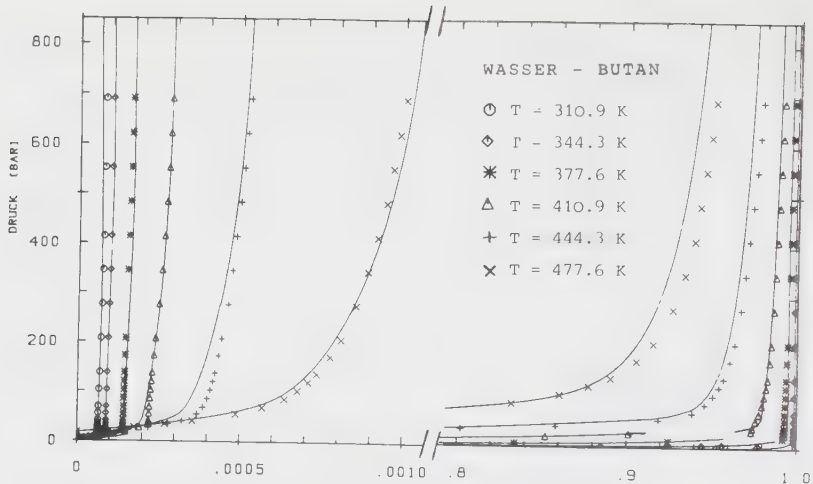


Abb. 6.7: Phasengleichgewicht im System Wasser - Butan. Drei binäre Anpaßparameter nach Tabelle 6.2. Unter 444 K liegt bei tiefen Drucken ein Gas-Flüssig- bei hohen Drucken ein Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht vor. Experimentelle Daten nach Sage und Lacey /63/

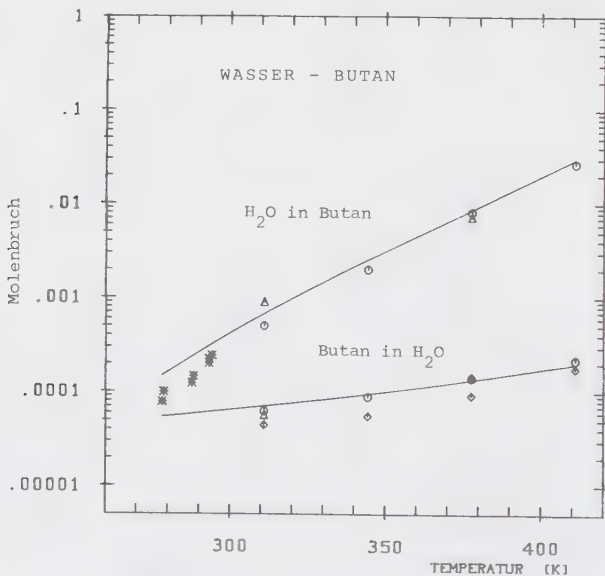


Abb. 6.8: Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht im System Wasser - Butan. Drei binäre Anpaßparameter nach Tabelle 6.2. Experimentelle Daten: ○ Sage und Lacey /63/, ◇ LeBreton et al. /72/, △ Brooks et al. /73/, * Black et. al /79/

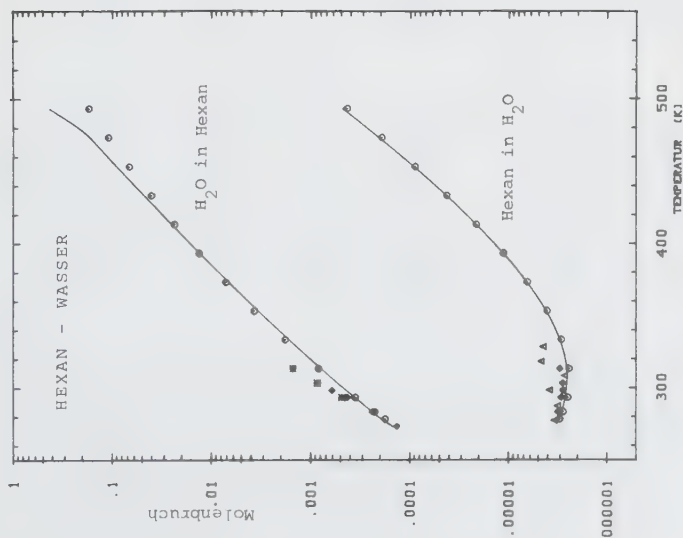


Abb. 6.9: Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht im System Wasser - Hexan. Drei binäre Anpassparameter nach Tabelle 6.2. Experimentelle Daten: $\circ$ Tsonopolous und Wilson /26/, $\diamond$ Sorensen und Arlt /25/, $\triangle$ Englin et al. /74/, Δ Nelson und Deligny /75/.

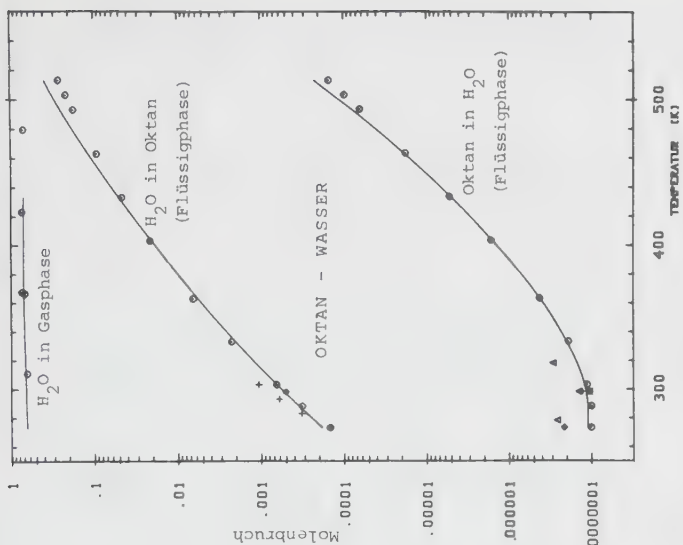


Abb. 6.10: Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht und Gas-Flüssig-Gleichgewicht im System Wasser - Oktan. Drei binäre Anpassparameter nach Tabelle 6.2. Experimentelle Daten: $\circ$ Heidman et al. /52/, $\diamond$ Polak und Lu /76/, $\ast$ McAuliffe /77/, Δ Nelson und Deligny /75/, $+$ Englin et al. /74/.

Substanz	Temperatur [K]	x_{exp} $\cdot 10^6$	y_{exp} $\cdot 10^4$	y_{theor} $\cdot 10^4$	θ
n-Pentan	273.15	16.4 ^a	1.04 ^a	1.33	.3144
	298.15	11.9 ^a	4.04 ^a	3.81	.3649
	298.15	9.62 ^b	4.80 ^f		
	298.15	10.09 ^c			
n-Hexan	273.15	3.45 ^a	1.33 ^a	1.55	.2919
	298.15	2.59 ^a	4.30 ^a	4.32	.3400
	298.15	2.57 ^g	6.70 ^d		
	298.15	1.99 ^b			
n-Heptan	298.15	3.83 ^c			
	273.15	.790 ^a	1.45 ^a	1.73	.2748
	298.15	.606 ^a	4.56 ^a	4.78	.3214
	298.15	.527 ^b	7.45 ^d		
n-Oktan	298.15	.478 ^c	5.06 ^e		
	298.15		8.40 ^f		
	273.15	.213 ^a	1.46 ^a	2.03	.2528
	298.15	.134 ^a	5.01 ^a	5.31	.3027
2-Methylbutan	298.15	.104 ^b	8.37 ^d		
	298.15	.139 ^c			
	273.15	18.1 ^a	1.12 ^a	1.34	.3129
	298.15	12.4 ^a	3.84 ^a	3.80	.3664
3-Methylpentan	298.15	11.9 ^b	5.53 ^d		
	298.15		4.48 ^f		
	273.15	4.50 ^a	1.10 ^a	1.46	.3008
	298.15	3.74 ^a	4.50 ^a	4.19	.3462
3-Methylhexan	298.15	2.68 ^b			
	273.15	.942 ^a	1.39 ^a	1.64	.2829
2,2-Dimethylbutan	298.15	.890 ^a	4.11 ^a	4.70	.3247
	273.15	8.24 ^a	1.53 ^a	1.68	.2760
	298.15	4.98 ^a	4.02 ^a	4.55	.3318
	298.15	3.85 ^b			
2,3-Dimethylbutan	273.15	6.88 ^a	1.43 ^a	1.59	.2872
	298.15	4.71 ^a	4.30 ^a	4.40	.3384
	298.15		7.22 ^d		
	273.15	1.17 ^a	1.72 ^a	1.80	.2647
2,4-Dimethylpentan	298.15	.99 ^a	4.50 ^a	5.07	.3101
	298.15	.730 ^b			
	273.15	.388 ^a	1.46 ^a	2.01	.2471
	298.15	.323 ^a	5.07 ^a	5.57	.2933
2,2,4-Trimethylpentan	298.15	.385 ^b	10.02 ^d		
	273.15	.369 ^a	1.27 ^a	1.73	.2761
	298.15	.363 ^a	4.69 ^a	2.15	.2848
	273.15	.111 ^a	1.78 ^a	2.59	.2224
2,2,5-Trimethylhexan	298.15	.0759 ^a	5.33 ^a	6.29	.2719
	298.15	.1620 ^b			

Tabelle 6.3: Vergleich experimenteller und gerechneter Löslichkeiten von Wasser in verschiedenen Alkanen bei Anpassung von θ an die wässrige Phase. Experimentelle Daten: a) Polak und Lu /76/, b) McAuliffe /77/, c) Nelson und de Ligny /75/, d) Englin et al. /74/, e) Schatzberg /78/, f) Black et al. /79/, g) Leinonen und McKay /80/.

Die experimentellen Daten streuen sehr. Dies wird besonders an den Abbildungen 6.8 bis 6.10 und aus Tabelle 6.3 deutlich. Unterschiede in den gemessenen Löslichkeiten von 100 % und mehr sind keine Seltenheit.

Berücksichtigt man die Qualität der experimentellen Daten, können die Resultate als gut bezeichnet werden. Auch die Einbeziehung von Hochdruckdaten gelingt. Trotzdem bleiben systematische Abweichungen, die nicht allein durch Meßfehler erklärt werden können:

- 1) Unter 300 K werden die Löslichkeiten von Wasser in der organischen Phase zu groß, zwischen 300 K und 400 K zu klein und darüber wieder zu groß vorausgesagt. Diese Fehler finden sich mehr oder weniger ausgeprägt in allen Systemen; eine Ausnahme ist z.B. das Phasengleichgewicht Butan-Wasser, wie ein Vergleich mit den Daten von Sage und Lacey /63/ zeigt.
- 2) Außerdem weisen die θ -Werte bei Anpassung an die wässrige Phase mit steigender Temperatur einen bogenförmigen Verlauf auf. Die θ -Werte steigen an und fallen anschließend wieder ab. Das Maximum liegt bei ca 400 K unabhängig vom betrachteten binären System. Paßt man dagegen die Wechselwirkungsparameter an die organische Phase an, bleiben sie nahezu konstant oder ändern sich nur wenig mit der Temperatur. (Allerdings wird mit den so bestimmten θ -Werten die wäßrige Phase schlecht beschrieben.)

Diese Merkmale finden sich gleichermaßen bei allen untersuchten Wassermodellen. Als Erklärung bietet sich die bereits erwähnte Möglichkeit an, daß die Assoziationsstruktur von Wasser durch die hier vorgestellte Theorie nur bedingt repräsentiert wird. Ein weiteres Argument liefern Shing und Gubbins /81/. Sie untersuchen die Gültigkeit der One-fluid-theory im Bereich geringer Konzentrationen mit Hilfe einer Monte-Carlo-Methode. (Als One-fluid-theory versteht man Ausdehnung der Zustandsgleichung für reine Stoffe auf Gemische mit Hilfe von Mischungsregeln.) Shing und Gubbins kommen zu dem Ergebnis, daß die One-fluid-theory unter folgenden Bedingungen zu Fehlern führen muß: bei Verwendung eines Repulsionsstermes vom van-der-Waals-Typ und bei Mischungen von Molekülen sehr verschiedener Größe.

Welche Fehlerquelle die dominierende ist, kann nicht sicher entschieden werden. Für Mangel in der One-fluid-theory spricht die Tatsache, daß sich bei der Suche nach Wassermodellen die Phasengleichgewichte mit leichten Alkanen relativ leicht, die mit schweren Kohlenwasserstoffen aber nur schwierig einbeziehen ließen. Für eine unzulängliche Darstellung der Assoziationsstruktur von Wasser spricht ein θ -Wert, dessen Temperaturabhängigkeit

in beiden Phasen verschieden und dessen Maximum unabhängig vom betrachteten binären System ist; ferner Probleme , die sich bei den noch zu diskutierenden solvatisierenden Systemen ergaben.

7. Phasengleichgewichte von Wasser mit halbinerten Substanzen

Halbinerte Substanzen werden zu den solvatisierenden Substanzen gezählt. Allgemein versteht man unter Solvatation oder Kreuzassoziation die Ausbildung von H-Brücken zwischen ungleichen Molekülen. Damit verbunden ist immer eine Erhöhung der gegenseitigen Löslichkeit der Substanzen. Wasser kann mit Stoffen Wasserstoffbrücken ausbilden, die geeignete Donator- oder Akzeptorgruppen besitzen. Als Donatorgruppen fungieren an elektronegative Atome gebundene Wasserstoffatome, als Akzeptorgruppen einsame Elektronenpaare und π -Elektronen.

Die solvatisierenden Substanzen werden in zwei Gruppen eingeteilt. Dies sind einmal die halbinerten und zum anderen die selbstassoziierten Stoffe. Die Moleküle halbinerter Substanzen können nur mit Fremdmolekülen H-Brücken ausbilden. Ihre Moleküle besitzen entweder nur Donator- oder nur Akzeptoreigenschaften. Beispiel hierfür sind halogenierte Kohlenwasserstoffe, ungesättigte Kohlenwasserstoffe, Aromaten, Ether und Ester. Die Moleküle selbstassoziiierender Stoffe haben gleichzeitig eine als Donator und als Akzeptor wirkende Gruppe. Sie können mit sich selbst Wasserstoffbrücken eingehen. Zu diesen Stoffen gehören u.a. Wasser, Alkohole, Phenole, Carbonsäuren und Amine.

Phasengleichgewichte wässriger Systeme mit diesen Komponenten werden durch Einführung von Kreuzoligomeren behandelt. Das heißt, die Bildung von Assoziaten aus Molekülen verschiedener Substanzen wird zugelassen. Ebenso wie die Reinstoffassoziate werden die Kreuzoligomere durch kritische Daten T_C , P_C , durch den azentrischen Faktor ω und durch die Bildungs-entropie ΔS und Bildungs-enthalpie ΔH definiert.

In dieser Arbeit werden die physikalischen Parameter (T_C , P_C , ω) der Kreuzoligomere mit Hilfe von Korrelationen (s.u.) aus den Reinstoffeigenschaften vorausgesagt. Die thermodynamischen Bestimmungsgrößen der Kreuzoligomere (ΔH , ΔS) werden an die experimentell vermessenen Systeme angepaßt.

Für fast alle Systeme müssen binäre Wechselwirkungsparameter θ eingeführt werden, die die physikalische Wechselwirkung zwischen den Molekülen repräsentieren. Binäre Wechselwirkungsparameter können nur dann wegb bleiben, wenn stark selbstassoziierte Substanzen gemischt werden, wie niedere Alkohole mit Wasser. Im Vergleich zu der chemischen Wechselwirkung spielt hier die physikalische Wechselwirkung nur eine untergeordnete Rolle.

Die Modellparameter der Reinstoffe bleiben bei der Darstellung der Phasengleichgewichte unverändert.

Aus der Gruppe der halbinerten Stoffe wurden halogenierte Kohlenwasserstoffe und Ether ausgewählt. Halogenierte Kohlenwasserstoffe lösen sich nur sehr wenig in Wasser und haben häufig einen komplizierten Verlauf der Phasengleichgewichtskurven. Sie sind außerdem von großem technischen Interesse. Bei Ethern lagen Flüssig-Flüssig- und Gas-Flüssig-Gleichgewichte gleichzeitig vor, deshalb wurden sie in die Untersuchungen mit einbezogen. Aromaten, ungesättigte Kohlenwasserstoffe, Ester sind in ihrem Phasengleichgewichtsverhalten sehr ähnlich zu obigen Substanzen. Sie stellen keine neuen Anforderungen an die rechnerische Darstellung ihrer Phasengleichgewichte mit Wasser und wurden deshalb ausgelassen.

7.1 Auswahl der Kreuzoligomere und der Korrelationen für die physikalischen Parameter und der binären Wechselwirkungsparameter

Berechnet man mit dem 1-4-14 Modell die Flüssig-Flüssig-Gleichgewichte von Wasser mit halbinerten Substanzen unter Vernachlässigung der Kreuzassoziation und wählt man die θ -Werte so, daß die experimentellen und theoretischen Löslichkeiten in der wasserigen Phase übereinstimmen, wird die Löslichkeit von Wasser in der organischen Phase als zu klein vorausgesagt. Laßt man Kreuzassoziate zu und bewirkt durch Auswahl der Parameter, daß sich die Kreuzassoziate vor allem in der organischen Phase lösen, lassen sich die Phasengleichgewichte beschreiben.

Durch drei Maßnahmen kann beeinflusst werden, in welcher Phase sich die Kreuzoligomere bevorzugt lösen:

- 1) durch die Veränderung der Zusammensetzung der Kreuzassoziate aus Wassermomeren und Fremdmolekülen,
- 2) durch die Auswahl der physikalischen Wechselwirkungsparameter zwischen den Kreuzassoziaten und den anderen Spezies der Mischung,
- 3) durch Variation der physikalischen Parameter T_C , p_C und w der Kreuzassoziate.

Zu 1) Überwiegen in einem Kreuzoligomer Moleküle eines bestimmten Typs, so wird es verstärkt in jener Phase anzutreffen sein, die sich bevorzugt aus Molekülen des gleichen Typs zusammensetzt. Dieser rein statistische Effekt wird überlagert durch einen Effekt, der durch die Größe der Kreuzassoziate bestimmt ist. Kreuzoligomere lösen sich in jener Phase bevorzugt, die eine ver-

gleichbare mittlere Molekülgröße besitzen.

Kreuzoligomere des Typs 1-n ($1 = \text{Molekül Fremdschubstanz}$, $n = \text{Moleküle Wasser}$) mit $n > 2$ bilden sich besonders in der wasserigen Phase, solange n nicht zu groß ist. Sie führen damit zu einer erhöhten Konzentration der organischen Substanz in Wasser, was unerwünscht ist. Unabhängig von ihrem Lösungsverhalten spielen Moleküle des Typs 1-n mit $n > 3$ wegen ihrer geringen absoluten Konzentrationen für die Phasengleichgewichtsrechnungen praktisch keine Rolle mehr.

Höhere Kreuzoligomere des Typs 2-1 oder 3-1 verstärken die Löslichkeit von Wasser in der organischen Phase. Allerdings müssen dann bei manchen Systemen negative ΔH -Werte eingeführt werden, damit die Temperaturabhängigkeit des Phasengleichgewichtes richtig dargestellt wird. Dies ist thermodynamisch nicht sinnvoll. Zusätzlich scheint die Existenz von 2-1 oder 3-1 Kreuzoligomeren zumindest fragwürdig.

In dieser Arbeit wurden nur 1-1 Kreuzdimere zugelassen. Damit lassen sich die Phasengleichgewichte beschreiben.

Zu 2) Zwischen allen in der Mischung enthaltenen Teilchen müssen physikalische Wechselwirkungsparameter eingeführt werden. Um die Zahl der freien Parameter zu minimieren, werden sie durch Korrelationen verbunden. Auch durch die Auswahl dieser Parameter lassen sich die Zusammensetzungen der Phasen beeinflussen. Hier wurden die binären Wechselwirkungsparameter zwischen dem 1-1 Kreuzoligomer und allen anderen Molekülen gleich Null gesetzt. Die ϕ -Regel zwischen Wasser und den Monomeren der halbinerten Substanz (Glg. 5.1) wird beibehalten. Der Parameter θ wird an die binären Systeme angepasst (siehe Tab. 7.1).

Die Einführung von θ -Werten zwischen den Molekülen der halbinerten Substanz und den 1-1 Kreuzoligomeren, wie es ebenfalls praktiziert wurde /17/, verursacht hier ein zu starkes Hinausdrängen der Kreuzassoziate aus der organischen Phase.

Zu 3) Die physikalischen Parameter der Kreuzassoziate spielen eine entscheidende Rolle für das Lösungsverhalten der Teilchen. Auch diese Parameter werden hier durch eine Korrelation vorausgesagt. Die Korrelation wertet die Eigenschaften der Moleküle der Reinstoffe aus und arbeitet mit dem Zustandsgleichungsparameter a bei den reduzierten Temperaturen $T_r = 1$ und $T_r = 0.7$ sowie mit b (siehe Glgen. 2.16 und 2.17). Die Parameter a und b lassen sich leichter mit Moleküleigenschaften in Verbindung bringen als T_c , p_c und ω .

	Wasser- monomer	Wasser- oligomere	Halbinerter Stoff	1-1 Kreuzdimer
Wasser- monomer	0	0	θ	0
Wasser- oligomere	0	0	$\theta - (\nu_i - 1) \cdot \Phi$	0
Halbinerter Stoff	θ	$\theta - (\nu_i - 1) \cdot \Phi$	0	0
1-1 Kreuz dimer	0	0	0	0

Tabelle 7.1: Anordnung der physikalischen Wechselwirkungsparameter zwischen allen Teilchen der Mischung bei Phasengleichgewichtsrechnungen von Wasser mit halbinerten Substanzen. Die Parameter ν_i und Φ wurden bei Einführung der Gleichung 5.1 definiert.

Folgende Korrelationen für die 1-1 Kreuzoligomere werden verwendet (der Mischungspartner von Wasser wird durch a_x und b_x repräsentiert, a_w und b_w beziehen sich auf das Monomer des Wassers) :

$$a_{1-1} = [a_w^{2/3} + a_x^{2/3}]^{3/2} \quad (7.1)$$

$$b_{1-1} = [b_w^{3/4} + b_x^{3/4}]^{4/3} \quad (7.2)$$

Glg. 7.1 wird bei den reduzierten Temperaturen $T_r=1$ und $T_r=0.7$ angewendet. Die Korrelationen gehen auf Vorschläge von Forman und Thodos /82/ zurück.

Andere Ansätze (z.B. /17/) für die Berechnung der physikalischen Parameter brachten keinen Erfolg. Sie führten entweder zu zu großen Löslichkeiten der Kreuzoligomere in der wasserigen Phase oder zu negativen Bildungswärmen. Letzteres geschah auch bei Modifikationen der in Kap. 8 angegebenen Korrelation für die Berechnung von T_C , p_C und ω der Kreuzoligomere in Mischungen selbstassoziiierter Substanzen.

7.2 Die binären Anpaßparameter

Nachdem die Reinstoffparameter durch das Wassermmodell und durch die experimentellen Werte T_c , p_c und ω der halbinerten Substanzen festliegen, ferner die Elemente der θ -Matrix (siehe Tab. 7.1) und die physikalischen Parameter der Kreuzoligomere durch Korrelationen bestimmt werden, bleiben $\theta(T)$, die Bildungsentropie ΔS und die Bildungsenthalpie ΔH der Kreuzdimere als frei verfügbare Größen. Alle drei Parameter werden durch Anpassung an experimentellen Daten bestimmt. ΔH und $\theta(T)$ wird für jede Kombination von Wasser mit einer weiteren Substanz verschieden gewählt. ΔS konnte für die Stoffgruppe der halogenierten Kohlenwasserstoffe einerseits, bzw. der Ether andererseits konstant gehalten werden.

Der Parameter $\theta(T)$ ist temperaturabhängig. Im Gegensatz zu den Alkanen genügt jedoch ein linearer Ansatz für $\theta(T)$ (Glg. 6.2), da sich die Gleichgewichte über maximal 85 °C erstrecken. Damit ergeben sich, abgesehen von ΔS , drei Parameter zur Beschreibung eines binären Systems: θ_0 , θ_T und die Bildungsenthalpie ΔH .

7.3 Vorstellung der Ergebnisse

7.3.1 Halogenierte Kohlenwasserstoffe

Die Ergebnisse für die halogenierten Kohlenwasserstoffe sind in Abb. 7.1 bis 7.5 wiedergegeben. In Tabelle 7.2 sind die binären Wechselwirkungsparameter mit ihren Temperaturabhängigkeiten und die Bildungsenthalpien ΔH eingetragen. Für die Bildungsentropie ΔS wurde ein Wert von -0.0766 kJ/Mol/T verwendet. Er wurde durch gleichzeitiges Anpassen aller Parameter an das System Wasser - Dichlormethan bestimmt und für alle weiteren Phasengleichgewichte von Wasser mit halogenierten Kohlenwasserstoffen konstant gehalten.

Tetrachlormethan (Abb. 7.1) wurde mit einbezogen, obwohl er kaum Wasserstoffbrückenbindungen mit Wasser eingehen kann, da er keine asymmetrischen Ladungsverteilung besitzt. Andererseits läßt sich Tetrachlormethan nicht als inerte Substanz wie beispielsweise die Alkane behandeln. Wasser löst sich in Tetrachlormethan stärker als die Theorie ohne Berücksichtigung der Kreuzassoziation voraussagt. Möglicherweise besitzt Wasser doch leicht polarisierende Eigenschaften auf das Tetrachlorkohlenstoffmolekül.

Daß jedoch Tetrachlormethan aus der Menge der halogenierten Kohlenwasserstoffe herausfällt, zeigt sowohl die kleine Bildungsenthalpie des Kreuzdimers von -6.930 kJ/Mol als auch die ver-

gleichsweise weniger gute Beschreibung der experimentellen Daten.

Bei Chlordifluormethan (Abb. 7.2) ergaben sich ab 318 K Konvergenzschwierigkeiten. Phasengleichgewichte bei höheren Temperaturen konnten nicht berechnet werden.

Die Phasengleichgewichte der drei anderen halogenierten Kohlenwasserstoffe mit Wasser werden sehr gut beschrieben. Auch Chlorbenzol (Abb. 7.5) mit seinen zwei aktiven Gruppen, die π -Elektronen und das Chloratom, kann ohne Schwierigkeiten mit einbezogen werden.

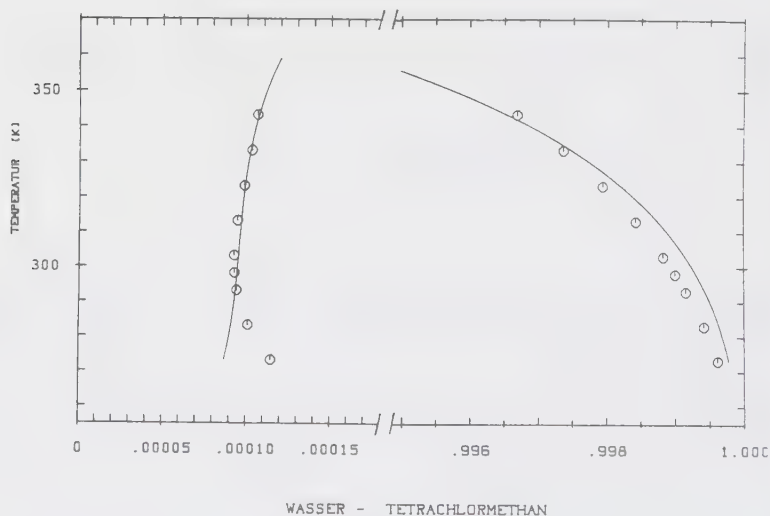


Abb. 7.1: Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht im System Wasser - Tetrachlormethan. Drei binäre Anpassparameter nach Tabelle 7.2. Experimentelle Daten aus Horvath /23/

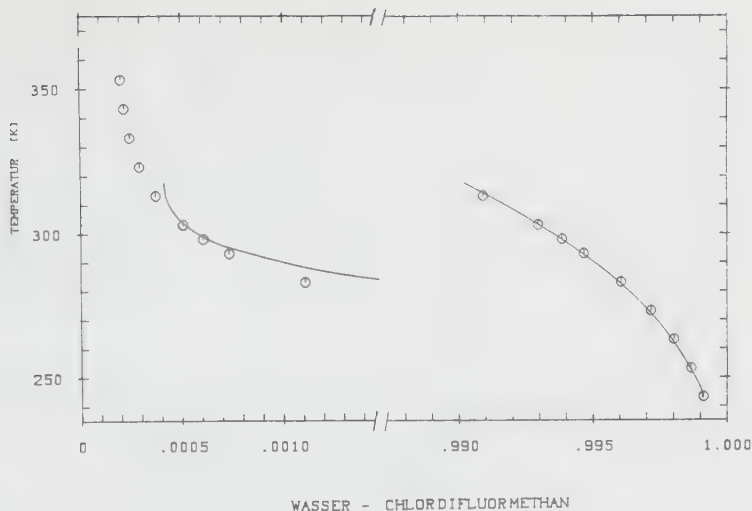


Abb. 7.2: Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht im System Wasser - Chlordifluormethan. Drei binaren Anpassparametern nach Tabelle 7.2. Experimentelle Daten aus Horvath /23/

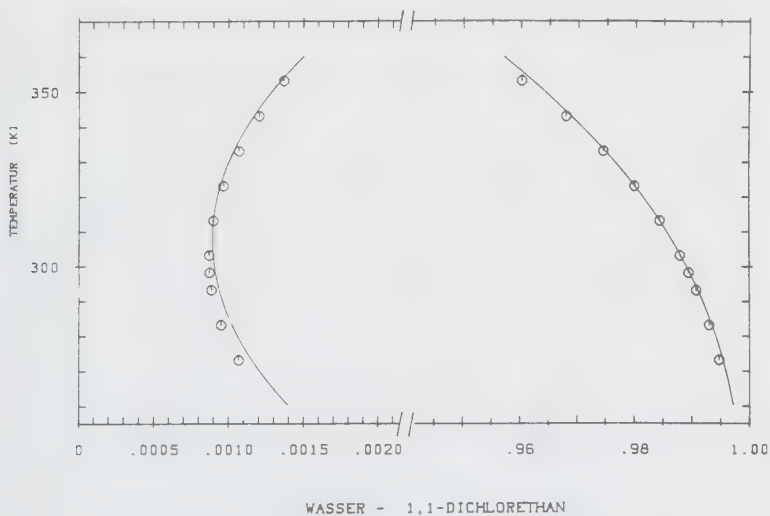


Abb. 7.3: Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht im System Wasser - 1,1-Dichlorethan. Drei binäre Anpassparameter nach Tabelle 7.2. Experimentelle Daten aus Horvath /23/

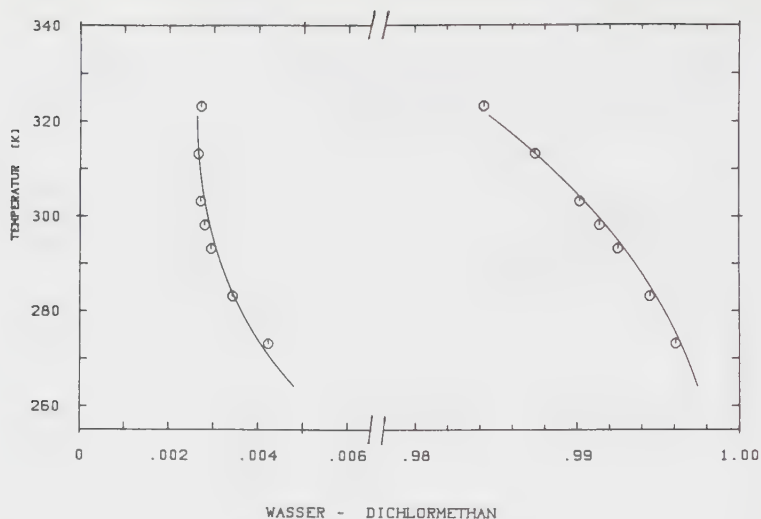


Abb. 7.4: Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht im System Wasser - Dichlormethan. Drei binäre Anpaßparameter nach Tabelle 7.2. Experimentelle Daten aus Horvath /23/



Abb. 7.5: Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht im System Wasser - Chlorbenzol. Drei binäre Anpaßparameter nach Tabelle 7.2. Experimentelle Daten aus Horvath /23/

Substanz	Temperaturbereich	θ_0	θ_T	$-\Delta H$
	[K]		$\cdot 10^2$	[kJ/Mol]
Dichlormethan	273 - 323	.3373	.1373	13.75
Chlordifluormethan	263 - 313	.2976	.5464	13.15
Tetrachlormethan	273 - 343	.3542	.1147	6.930
1,1-Dichlorethan	273 - 353	.3251	.1467	14.74
Chlorbenzol	293 - 353	.3586	.0335	12.07

Tabelle 7.2: Binäre Wechselwirkungsparameter nach Glg. 6.2 und Bildungsenthalpien ΔH zur Darstellung der Phasengleichgewichte zwischen Wasser und verschiedenen halogenierten Kohlenwasserstoffen. Es wurde der feste Wert $\Delta S = -0.0766$ kJ/Mol/T verwendet.

7.3.2 Ether

Bei den Ether-Wasser-Phasengleichgewichten wurden Bildungsenthalpie ΔH und -entropie ΔS des Kreuzdimers (zusammen mit $\theta(T)$) nur an das Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht des Systems Wasser-Diethylether angepaßt. Im Gegensatz zu Mischungen von Wasser mit halogenierten Kohlenwasserstoffen mußte die Bindungsentropie ΔS des Kreuzdimers auf -0.1110 kJ/Mol/T verkleinert werden. Für die Bindungsenthalpie ΔH wurde ein Wert von $-29,58$ kJ/Mol ermittelt. Dies entspricht in etwa einer Verdoppelung der Dimerisierungsenthalpie zwischen Wasser- und Ethermolekülen, vergleicht man diese Zahlen mit Ergebnissen des vorausgegangenen Kapitels. Dort bewegte sich ΔH um Werte von -14 kJ/Mol.

Die experimentellen Daten der beiden anderen untersuchten Systeme Wasser-Diisopropylether und Wasser-Ethylpropylether sind so ungenau, daß eine Korrektur der ΔH -Werte bei diesen Gemischen nicht sinnvoll erschien. Deshalb wurden für alle drei Systeme identische Parameter $\Delta S = -0.1110$ kJ/Mol/T und $\Delta H = -29.58$ kJ/Mol gewählt. $\theta(T)$ wurde dagegen an die experimentellen Daten jedes Systems angepaßt.

Alle Flüssig-Flüssig-Gleichgewichte lassen sich innerhalb der Meßgenauigkeit darstellen (Abbildungen 7.6, 7.8 und 7.10). Die Beschreibung der Wasser-Diethylether-Gleichgewichte gelingt gut (Abb. 7.6).

Auch die Einbeziehung der Gas-Flüssig-Gleichgewichte stellt kein Problem dar. Im Gas-Flüssig-Gleichgewicht zwischen Wasser und Diethylether (Abb. 7.7) stimmen die berechnete Kurve und die experimentellen Punkte genau überein. Auch im System Wasser-Diisopropylether (Abb. 7.9) sind die Abweichungen zwischen den experimentellen Daten rechts des azeotropen Punktes und den Rechnungen gering. Die Abweichungen links des azeotropen Punktes können auf experimentelle Fehler zurückgeführt werden: Bei dem hier vorliegenden niedrigen Druck von 1,013 bar besitzt das Raoult'sche Gesetz Gültigkeit:

$$p \cdot y_w = p_{0,w} \cdot x_w \cdot \gamma_w \quad (7.3)$$

(Hierbei ist p der Gesamtdruck, $p_{0,w}$ der Partialdruck des Wassers. Die Größen y_w und x_w sind die Wasserkonzentrationen in der Dampf- bzw. in der Flüssigphase. Der Parameter γ_w ist der Aktivitätskoeffizient von Wasser in der flüssigen Phase.) Da in der Flüssigphase fast nur reines Wasser vorliegt, sind x_w und γ_w nahezu gleich 1. Damit wird Glgl. 7.3 zu:

$$y_w = p/p_{0,w} \quad (7.4)$$

Wie sich unschwer überprüfen läßt, wird diese Bedingung von der theoretischen Kurve, nicht jedoch von den experimentellen Punkten erfüllt.

Für das System Wasser-Ethylpropylether lagen keine Daten für das Gas-Flüssig-Gleichgewicht vor.

In Tabelle 7.3 sind alle binären Parameter zusammengetragen.

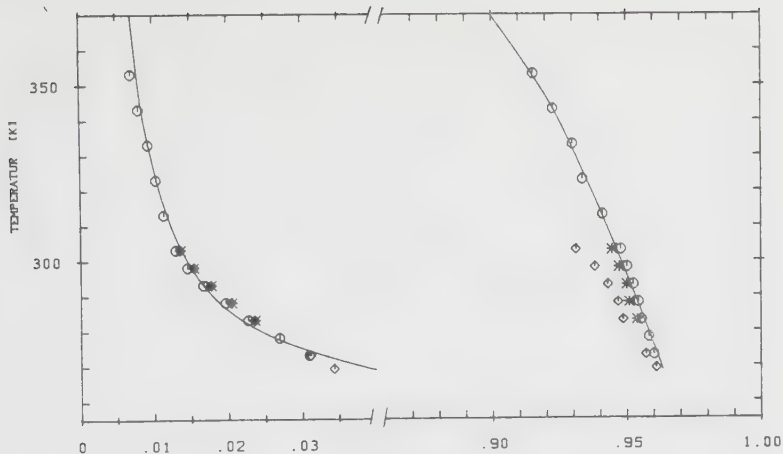


Abb. 7.6: Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht im System Wasser - Diethylether. Binäre Anpassparameter nach Tabelle 7.3. Experimentelle Daten: ○ Seidell /83/, ◇ Hill /84/, * Kablukov und Maly-sheva /85/

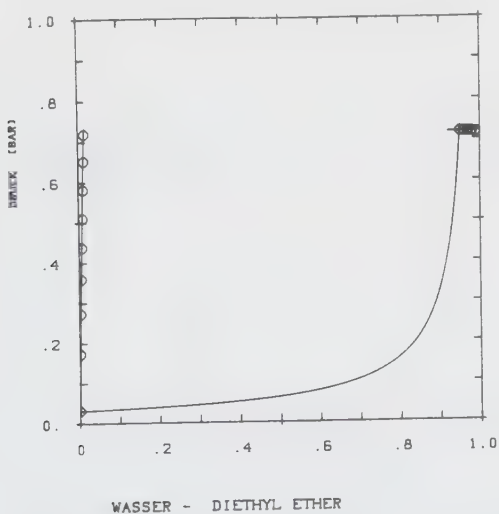


Abb. 7.7: Siedegleichgewicht im System Wasser - Diethylether. Binäre Anpassparameter nach Tabelle 7.3. Experimentelle Daten nach Signer et al. /86/

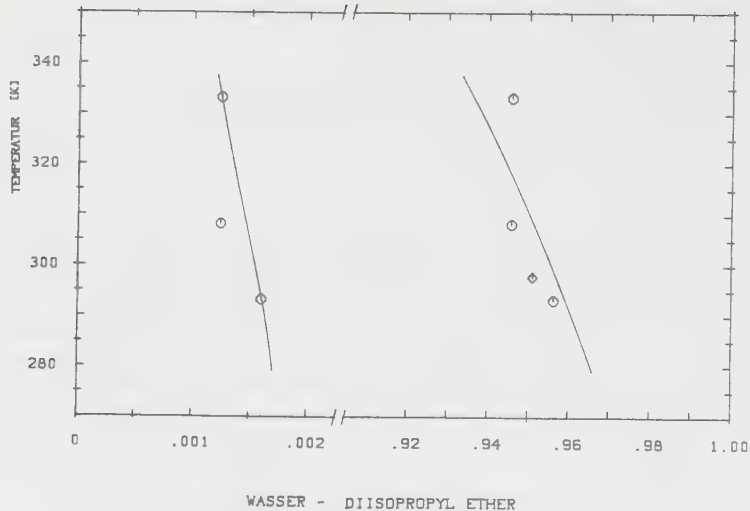


Abb. 7.8: Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht im System Wasser - Diisopropylether. Binäre Anpassparameter nach Tabelle 7.3. Experimentelle Daten: $\circ$ Krupatkin und Bodin /87/, $\diamond$ Hlavaty und Linek /88/

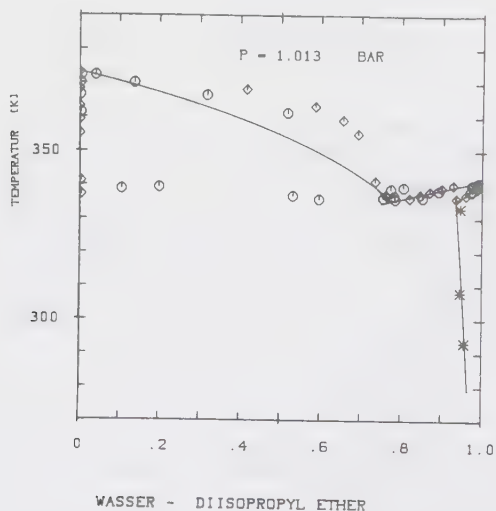


Abb. 7.9: Gas-Flüssig- und Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht im System Wasser - Diisopropylether. Binäre Anpassparameter nach Tabelle 7.3. Experimentelle Daten: $\circ$ Yorizane et al. /89/, $\diamond$ Hunsman und Simmrock /90/ (Gas-Flüssig-Gleichgewicht); $*$ Krupatkin und Bodin /87/ (Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht)

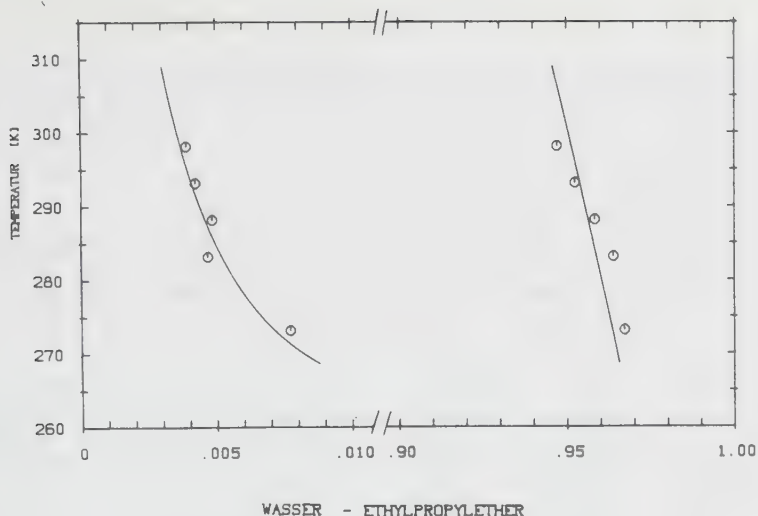


Abb. 7.10: Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht im System Wasser - Ethylpropylether. Binäre Anpaßparameter nach Tabelle 7.3. Experimentelle Daten nach Bennet und Philip /91/

Substanz	Temperaturbereich	θ_0	θ_T
	[K]		$\cdot 10^3$
Diethylether	268 - 353	.1483	.3797
Diisopropylether	273 - 298	.1069	.5750
Ethylpropylether	293 - 323	.1521	.8196

Tabelle 7.3: Binäre Wechselwirkungsparameter nach Glg. 6.2 zur Darstellung der Phasengleichgewichte zwischen Wasser und verschiedenen Ethern. Es wurden die festen Werte $\Delta S = -0.1110$ kJ/Mol/T und $\Delta H = -29.58$ kJ/Mol verwendet.

8. Phasengleichgewichte von Wasser mit selbstassoziierten Substanzen

8.1 Die Auswahl des Wassermodells

Bei der Berechnung der Phasengleichgewichte von Wasser mit selbstassoziierten Stoffen zeigte es sich, daß das 1-4-14 Modell zur Beschreibung dieser Phasengleichgewichte nicht beibehalten werden konnte. Insbesondere stellten sich Schwierigkeiten ein, als die Flüssig-Flüssig-Gleichgewichte dargestellt werden sollten.

Wie bei Mischungen von Wasser mit halbinerten Substanzen sagt das 1-4-14 Modell hier eine zu geringe Löslichkeit von Wasser in der organischen Phase voraus, paßt man die θ -Werte an die Zusammensetzung der wässrigen Phase an. Zwingt man durch Einführung von Kreuzoligomeren die Konzentrationen in die richtige Größenordnung, kann das Gas-Flüssig-Gleichgewicht nicht mehr befriedigend dargestellt werden.

Deshalb wurde aus der Menge der bereits erstellten Wassermodelle nach neuen Modellen gesucht, die sowohl die Gas-Flüssig- als auch die Flüssig-Flüssig-Gleichgewichte von Wasser mit selbstassoziierten Stoffen beschreiben können.

Es zeigte sich hierbei, daß die Darstellung der meisten Gleichgewichte von Wasser mit stark selbstassoziierten Substanzen umso einfacher wurde, je geringer der Assoziationsgrad des verwendeten Modells war. Die Zahl der zur Darstellung der Phasengleichgewichte erforderlichen Kreuzoligomeren nahm dann ab. Dagegen war es bei Modellen mit hohem Assoziationsgrad notwendig, sehr viele Kreuzoligomere einzuführen. Diese Kreuzoligomere mußten an experimentelle Daten angepaßt und deren Parameter korreliert werden. Bei Wassermodellen mit einem Assoziationsgrad größer als dem des 1-4-14 Modells, konnte die Anpassung nur noch mit einem großen Aufwand an Rechenzeit und teilweise überhaupt nicht mehr vollzogen werden.

Als Wassermodell wurde schließlich ein Modell ausgewählt, das sich durch besondere Einfachheit auszeichnete. Es ist ein 1-4 Modell und war allein durch Anpassen an Reinstoffdaten von Wasser entstanden. Die Modellparameter sind in Anhang D angegeben. Tabelle 8.1 zeigt eine Gegenüberstellung experimenteller und theoretischer Reinstoffdampfdrücke und -dichten.

Leider stellt das 1-4 Modell die Flüssig-Flüssig-Gleichgewichte zwischen Wasser und halbinerten und Wasser und inerten Substanzen weniger gut und insbesondere bei tiefen Temperaturen ($T < 300 \text{ K}$)

nur qualitativ dar. Beschränkt man sich dagegen auf die Beschreibung von Gas-Flüssig-Gleichgewichten, ergeben sich zwischen beiden Modellen nur geringe Unterschiede.

Temperatur [K]	Dampfdruck		Flüssigvolumina		Gasvolumina	
	[bar]		[dm ³ /mol]		[dm ³ /mol]	
	P _{ber}	P _{exp}	V _{ber}	V _{exp}	V _{ber}	V _{exp}
278.15	.008716	.008723	.01800	.01802	26510.	26510.
293.15	.02339	.02337	.01809	.01805	10420.	10420.
333.15	.1994	.1991	.01838	.01832	1388.	1384.
373.15	1.013	1.013	.01874	.01880	30.35	30.15
443.15	7.908	7.920	.01970	.02008	4.424	4.372
513.15	33.47	33.48	.02154	.02214	1.089	1.074
553.15	64.31	64.19	.02354	.02400	.5478	.5420
603.15	129.1	128.6	.02902	.02814	.2337	.2334
634.15	188.8	189.0	.03903	.03475	.1222	.1222
647.1 *)	220.5	220.5				
647.7 **)						

*) experimentelle kritische Temperatur

**) berechnete kritische Temperatur

Tabelle 8.1: Vergleich experimenteller /65/ und theoretischer Dampfdrucke und Dichten des 1-4 Wassermodell. Experimentelle kritische Daten aus der Sammlung von Ambrose /66/.

Der Unterschied zwischen beiden Modellen kann mit der Vorgehensweise bei der Erstellung der Modelle erklärt werden: Die Struktur des Wassers und die Dichte der ausgebildeten Wasserstoffbrücken hängt von der Menge der gelösten Substanz ab. Sind nur wenige Fremdmoleküle vorhanden, wird die Assoziationsstruktur nur wenig gestört. Ist die Konzentration der Fremdmoleküle hoch, wird dagegen die Assoziationsstruktur aufgebrochen. Ein Modell, wie das 1-4-14 Modell, das an binäre Phasengleichgewichte (mit sehr geringer gegenseitiger Löslichkeit) angepaßt wurde, die ein relativ ungestörtes Assoziationsverhalten von Wasser einschließen, muß nicht das Phasengleichgewichtsverhalten von Wasser mit besser mischbaren Stoffen beschreiben können. Der umgekehrte Schluß gilt ebenso.

Erwartungsgemäß machen sich diese Schwierigkeiten besonders an Flüssig-Flüssig-Gleichgewichten und weniger an Gas-Flüssig-Gleichgewichten bemerkbar, denn allgemein hängen Flüssig-Flüssig-Gleichgewichte wesentlich empfindlicher von der Wahl der Modellparameter ab, als Gas-Flüssig-Gleichgewichte.

Alle Ergebnisse dieses Kapitels sind mit dem 1-4 WassermodeLL entstanden. Soweit auch Ergebnisse mit einfließen, die mit dem 1-4-14 Modell gewonnen wurden, wird dies gesondert erwähnt.

8.2 Einteilung der selbstassoziierten Substanzen

Die selbstassoziierten Substanzen lassen sich in Hinblick auf ihre rechnerische Behandelbarkeit in zwei Gruppen einteilen. Zu der ersten Gruppe müssen alle selbstassoziierten Substanzen gezählt werden, die mit Wasser Flüssig-Flüssig-Gleichgewichte ausbilden. Zu der zweiten Gruppe gehören jene Stoffe, die mit Wasser bei allen Temperaturen mischbar sind.

Die Substanzen der ersten Gruppe sind alle schwach, die meisten Stoffe der zweiten Gruppe sind stark selbstassoziiert. Die Grenze zwischen beiden Gruppen liegt bei einem Assoziationsgrad von etwa 2.0 (bei einer reduzierten Temperatur von $T_r = 0.6$) wobei Ausnahmen existieren: Für Pyridin sagt das verwendete Assoziationsmodell einen Assoziationsgrad von 1.14 voraus, trotzdem ist es mit Wasser bei jeder Temperatur mischbar.

Bei der ersten Gruppe können die physikalischen Wechselwirkungen gegenüber den chemischen Wechselwirkungen nicht vernachlässigt werden, d.h. die Verwendung von θ -Werten ist notwendig. Zur Berücksichtigung der Solvation reichen Kreuzoligomere geringer Größe aus (1-1 Kreuzdimere). Bei der zweiten Gruppe kann dagegen auf die physikalische Wechselwirkung verzichtet werden, dafür müssen größere Kreuzoligomere zugelassen werden.

8.3 Rechnerische Behandlung schwach selbstassoziiertter Substanzen unter der Annahme, daß sie sich halbinert verhalten

Untereinander ist die Wechselwirkung der Moleküle der ersten Gruppe schwach, vergleicht man die Wechselwirkung mit der starken Anziehung, die Wassermoleküle aufeinander und auf fremde Moleküle ausüben können. Deshalb besteht die Möglichkeit, die Substanzen der ersten Gruppe auch als Inerte zu behandeln. Die Rechnungen werden dadurch vereinfacht. Diese Vorgehensweise ist jedoch nur bei Wasser wegen seiner starken Selbstassoziation möglich, sie mißlingt beispielsweise in Methanolsystemen /17/.

Zur Untersuchung dieser Stoffklasse wurden hier bevorzugt solche Stoffe ausgewählt, die in Gemischen mit Wasser einen unteren kritischen Löslichkeitspunkt ausbilden: Triethylamin, 2,5-Dimethylpyridin, Dipropylamin, Butylethylamin und Nikotin. Weiterhin wurde das Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht Cyclohexanon-Wasser behandelt. Hier existiert nur ein oberer kritischer Löslichkeitspunkt.

Die Systeme Wasser-Nikotin und Wasser-2,5-Dipropylamin weisen gleichzeitig einen unteren und oberen kritischen Löslichkeitspunkt auf. Diese Systeme sind in Hinblick auf ihre rechnerische Darstellung besonders interessant. Mit Zustandsgleichungen konnten solche Phasengleichgewichte bisher nicht beschrieben werden, mit Aktivitätskoeffizientenverfahren gelingt dies nur mit großem Aufwand. Ein Beispiel hierfür ist die bereits zitierte Arbeit von Hunt /49/, der zur Beschreibung des Flüssig-Flüssig-Gleichgewichtes von Butanol-Wasser im ganzen 6 binäre Parameter benötigt und die Gasphase nicht mit einbeziehen kann.

8.3.1 Vorgehensweise bei der Beschreibung experimenteller Daten

Die kritischen Daten T_c , P_c und ω (siehe Tabelle 8.2) mußten mit der Ausnahme von c-Hexanon aus Reinstoffdampfdrücken und -dichten vorausgesagt werden. Anwendung fand ein von Schmidt /92/ beschriebenes Verfahren. Die Reinstoffdampfdrücke wurden mit Hilfe von Antoineparametern aus der Sammlung von Dykyj /93/ berechnet. Die Dichten stammen aus dem "Handbook for Chemistry and Physics" /65/. Für die Substanz 2,5-Dimethylpyridin wurden die Dichten von 2,3-Dimethylpyridin zur Berechnung der kritischen Daten verwendet, da keine Dichten für 2,5-Dimethylpyridin vorlagen.

Probleme ergeben sich durch die ungenaue Abschätzung von T_c , P_c und ω , die durch Unsicherheiten in den Antoineparametern bedingt sind. Beim Vergleich, der mit den berechneten kritischen Daten vorausgesagten Siedetemperaturen bei Atmospharendrücken und experimentellen Werten /66/ ergaben sich hier größere Abweichungen bis zu 15 °C (Butylethylamin). Gute kritische Daten sind jedoch für die Vorhersage von Phasengleichgewichten wichtig (s.u.).

Zur Darstellung der Phasengleichgewichte muß grundsätzlich Solvation zugelassen werden. Nur bei Berücksichtigung der Solvation gelingt eine gute Wiedergabe sowohl des Gas-Flüssig - als auch des Flüssig-Flüssig-Gleichgewichtes. Verzichtet man auf die Einführung von Kreuzoligomeren, ist der Anstieg der Siedelinie auf der organischen Seite des Gas-Flüssig-Gleichgewichtes zu steil. Eine Beschreibung des Flüssig-Flüssig-Gleichgewichtes allein scheint dagegen bei Verwendung des 1-4 Modells auch ohne

Zulassung von Kreuzassoziaten möglich. Bei den hier untersuchten Phasengleichgewichten lagen jedoch nur bei den Systemen 2,6-Dimethylpyridin - Wasser und Cyclohexanon - Wasser ausreichend gute Daten vor, um die Einführung der Kreuzoligomere zu rechtfertigen. Es genügte die Verwendung von Kreuzdimeren.

Substanz	T_c	p_c	ω
	[K]	[bar]	
Triethylamin	546.	34.4	.293
2,5-Dimethylpyridin	628.	39.6	.345
Dipropylamin	553.	29.2	.412
Butylethylamin	552.	29.1	.420
Nikotin	767.	33.1	.354
Cyclohexanon	629.	38.5	.445

Tabelle 8.2: Kritische Daten verschiedener als halbinert behandelter Substanzen. Die exp. Werte von Cyclohexanon sind der Sammlung von Ambrose /66/ entnommen.

In jenen Systemen, in denen auf Kreuzassoziate verzichtet wurde, erfolgte die Anpassung der θ -Werte an die Zusammensetzungen der organischen Phase des Flüssig-Flüssig-Gleichgewichtes. Nur im System Wasser-Triethylamin wurde $\theta(T)$ durch Anpassen an das Gas-Flüssig-Gleichgewicht bestimmt. In den meisten Mischungen wurde θ als lineare Funktion der Temperatur ausgedrückt. Bei den Systemen 2,6-Dimethylpyridin-Wasser und Nikotin-Wasser wurde ein quadratischer Ansatz für θ gewählt, weil sich die Phasengleichgewichte über einen relativ großen Temperaturbereich von 120 °C bzw. 170 °C erstreckten.

Bei den Systemen Wasser-2,6-Dimethylpyridin und Wasser-Cyclohexanon wurden die physikalischen Parameter T_c , p_c und ω der Kreuzdimere nach dem gleichen Verfahren bestimmt, das bereits bei der Behandlung der halbinerten Substanzen in Kap. 7 Anwendung fand (Glg. 7.1 und 7.2). Auch die Vorgehensweise zur Korrelation der θ -Matrix (siehe Tab. 7.1) ist identisch. Die Bildungsentropie der Kreuzdimere wurde mit -0.09552 kJ/Mol/T festgesetzt. Dies ist ein Drittel der Bildungsentropie des Wassertetramers, das durch drei Wasserstoffbrückenbindungen zusammengehalten wird. Der Wert -0.09552 kJ/Mol/T bewährte sich auch bei den im Abschnitt 8.4 zu diskutierenden Phasengleichgewichten mit schwach selbstasso-

ziierten Substanzen. Die Bildungsenthalpie ΔH wurde hier zusammen mit $\theta(T)$ an experimentelle Daten angepaßt.

Im System Wasser - 2,6-Dimethylpyridin wurde ΔH und θ zunächst an mehreren Datensätzen bei verschiedenen Temperaturen angepaßt. Es zeigte sich jedoch, daß die resultierenden ΔH -Werte stark streuten. Deshalb wurde für die Bildungsenthalpie ΔH des Kreuzdimers ein Mittelwert von -28.72 kJ/Mol aus den am zuverlässigsten erscheinenden Datensätzen (von Andon et al. /94/ bei 343.01 K und 362.98 K und von Kurtyka /95/ bei 302.45 K) gebildet. Die Ermittlung der quadratischen Temperaturabhängigkeit des θ -Wertes geschah durch Anpassen von θ an den oberen und unteren kritischen Lösungspunkt und an den Datensatz von Andon et al. /94/ bei 362.9 K.

Im Phasengleichgewicht Wasser - Cyclohexanon wurde ΔH zunächst durch gleichzeitige Anpassung von ΔH und θ an das von Gorodetsky et al. /96/ vermessene isotherme Gas-Flüssig-Gleichgewicht bei 363.15 K bestimmt. Der genaue Verlauf von $\theta(T)$ konnte anschließend durch Anpassung an die Zusammensetzung der organischen Phase des Flüssig-Flüssig-Gleichgewichtes ermittelt werden, wobei ΔH festgehalten wurde.

8.3.2 Vorstellung der Ergebnisse

Abbildungen 8.1 und 8.2 zeigen die Flüssig-Flüssig-Gleichgewichte der Systeme Wasser-Butylethylamin und Wasser-Dipropylamin (durchgezogene Linie in Abb. 8.2). Die Lage des unteren kritischen Lösungspunktes wird in beiden Systemen richtig beschrieben. Auch die Löslichkeitsdaten werden befriedigend dargestellt. Es bleiben jedoch Abweichungen zwischen experimentellen Werten und den Rechnungen, die wegen der Streuung der experimentellen Daten möglicherweise auf experimentelle Fehler zurückzuführen sind. Die Abweichungen können jedoch auch in Unsicherheiten der abgeschätzten kritischen Daten für die reinen organischen Substanzen begründet sein. Den Einfluß der kritischen Daten auf die Ergebnisse zeigt Abb. 8.2: Zum Vergleich wurden die Zustandsgleichungsparameter von Diisopropylamin ebenfalls aus Antoineparameter /93/ abgeschätzt. Es ergab sich $T_C = 528$. K, $p_C = 29.5$ bar und $\omega = 0.0842$. Mit diesen kritischen Daten läßt sich das Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht deutlich besser beschreiben (gestrichelte Kurve in Abb. 8.2). Für θ_o und θ_T nach Glg. 6.2 wurden hier die Werte 0.0592 und 0.001714 verwendet.

Für beide Systeme Wasser-Butylethylamin und Wasser-Dipropylamin lagen keine verwertbare Daten des Gas-Flüssig-Gleichgewichtes vor.

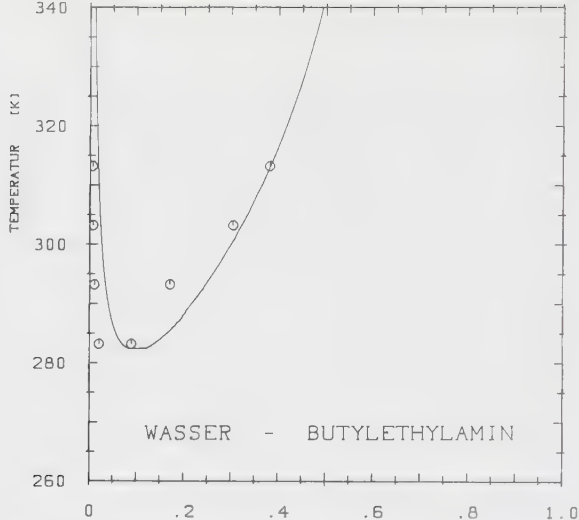


Abb. 8.1: Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht im System Wasser - Butylethylamin. Zwei binäre Anpassparameter nach Tabelle 8.3, Experimentelle Daten nach Davison /97/

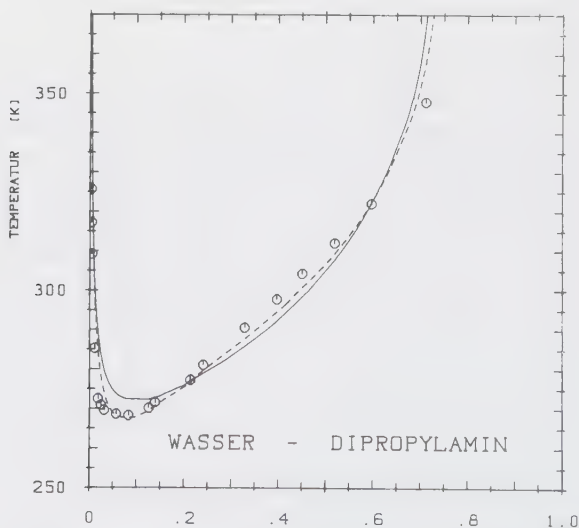


Abb. 8.2: Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht im System Wasser - Dipropylamin. Durchgezogene Linie: Kritische Daten für Dipropylamin ermittelt aus Antoineparameter für Dipropylamin. Gestrichelte Linie: Kritische Daten für Dipropylamin ermittelt aus Antoineparameter für Diisopropylamin. Zwei binäre Anpassparameter nach Tabelle 8.3, Experimentelle Daten nach Hobson et al. /98/

Im System Wasser-2,6-Dimethylpyridin (Abb. 8.3) sagt die Theorie im Vergleich zu den experimentellen Werten von Flaschner /100/ eine zu kleine Löslichkeit von Wasser in der organischen Phase voraus. Andon et al. /94/ finden jedoch bei ihren Messungen, daß sich Wasser bei 343,01 K ab einem Anteil von 66 Molprozent, bei 362,98 K ab einem Anteil von 60 Molprozent Wasser in der organischen Phase entmischt. Diese Werte stimmen bis auf einen Betrag von 3 Molprozent mit den berechneten Werten überein. Es ist deshalb anzunehmen, daß die experimentellen Daten des Flüssig-Flüssig-Gleichgewichtes falsch sind. Das Alter der Daten, das System wurde 1909 vermessen, und die Tatsache, daß auch Zieborak et al. /99/ bei 1,013 bar nur außerhalb der theoretisch vorausgesagten Mischungslücke Gas-Flüssig-Gleichgewichte vermessen, bestärkt die Vermutung. Auch bei den Gas-Flüssig-Gleichgewichten (Abb. 8.4) treten teilweise größere Abweichungen zwischen Theorie und Experiment auf. Die Streuungen sind jedoch unsystematisch, so daß auch hier die Abweichungen auf experimentelle Fehler zurückgeführt werden müssen.

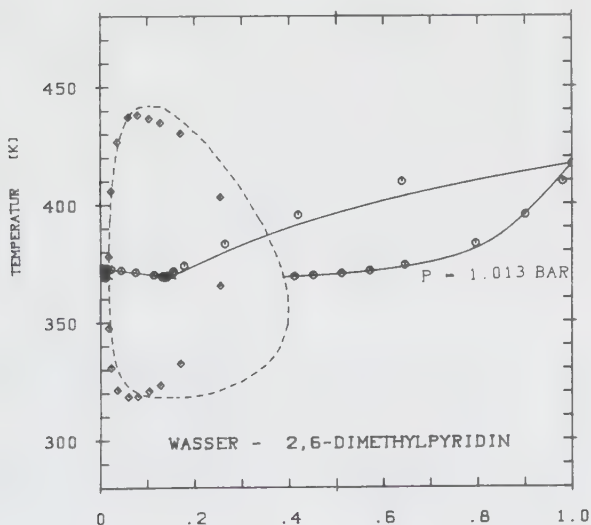


Abb. 8.3: Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht (gestrichelte Linie) und Gas-Flüssig-Gleichgewicht (durchgezogene Linie) im System Wasser - 2,6-Dimethylpyridin. Vier binäre Anpassparameter nach Tabelle 8.3. Experimentelle Daten: $\circ$ Zieborak et al. /99/, $\diamond$ Flaschner /100/

Im System Wasser- Triethylamin werden die Gas-Flüssig-Gleichgewichte (Abb. 8.5) gut beschrieben. Um ca 12 °C zu tief wird dagegen die untere Entmischungstemperatur (Abb. 8.6) vorausgesagt. Die Gas-Flüssig- und die Flüssig-Flüssig-Gleichgewichte stehen jedoch im Widerspruch. Während nach dem von Rothmund /102/ im Jahre 1898 vermessenen Datensatz (Abb. 8.6) bei 35 °C der Wasseranteil in der organischen Phase höchstens 18 Molprozent betragen kann, wird von Storonkin und Markuzin /107/ bei der gleichen Temperatur bei einem Wassergehalt von 32 Molprozent noch Mischbarkeit zwischen beiden Phasen festgestellt (Abb. 8.5). Die Richtigkeit der Daten von Rothmund muß daher bezweifelt werden.

Im System Wasser-Cyclohexanon (Abb. 8.7) kann die organische Phase des Flüssig-Flüssig-Gleichgewichtes richtig dargestellt werden. Die berechneten Löslichkeiten von Cyclohexanon in Wasser sind dagegen zu klein verglichen mit den Werten der Experimente. Die Abweichungen sind bei tiefen Temperaturen besonders ausgeprägt. Offensichtlich hat das 1-4 Wassermolekül Schwierigkeiten, die relativ starke Entmischung des Systems richtig zu beschreiben. Die Isobare bei 363.15 K des Gas-Flüssig-Gleichgewichtes (Abb. 8.8) und die Isotherme bei 1.013 bar (Abb. 8.7) wird befriedigend wiedergegeben. Größere Abweichungen zwischen Experiment und Rechnung ergeben sich bei den drei Datensätzen von Okolova und Morachevsky /110/ zwischen 25 und 50 °C und bei den Isothermen von Karaveva et al. /109/ bei 0.200 bar. Der falsche Reinstoffdampfdruck bei 25 °C läßt jedoch auch diese Daten fragwürdig erscheinen. Das gleiche gilt für die Isobare bei 0.200 bar: Karvaeva et al. /109/ finden hier bei 330 K einen Wasseranteil von 43 Molprozent in der organischen Phase, während bei dieser Temperatur bereits Entmischung eingetreten sein sollte, wie aus Abb. 8.7 ersichtlich ist.

Das Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht des Systems Wasser-Nikotin (Abb. 8.9) wird sehr befriedigend dargestellt. Die Mischungslücke wird über 170 °C richtig beschrieben. Auch die Einbeziehung der Gas-Flüssig-Gleichgewichte gelingt ohne Schwierigkeiten.

In Tabelle 8.3 sind alle verwendeten Parameter zusammengetragen.

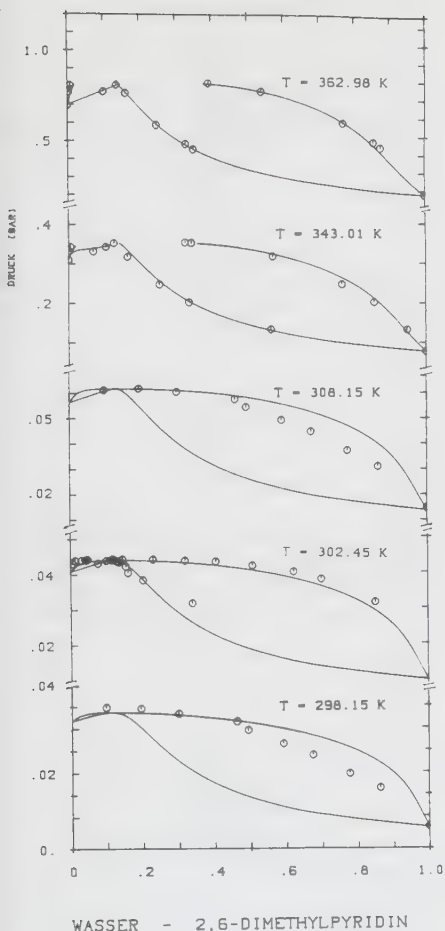


Abb. 8.4: Gas-Flüssig-Gleichgewicht im System Wasser - 2,6-Dimethylpyridin. Vier binäre Anpaßparameter nach Tabelle 8.3. Experimentelle Daten: Abe et al. /101/ (298.15 K, 308.15 K), Kurtyka /95/ (302.45 K), Andon et al. /94/ (343.01 K, 362.98 K)

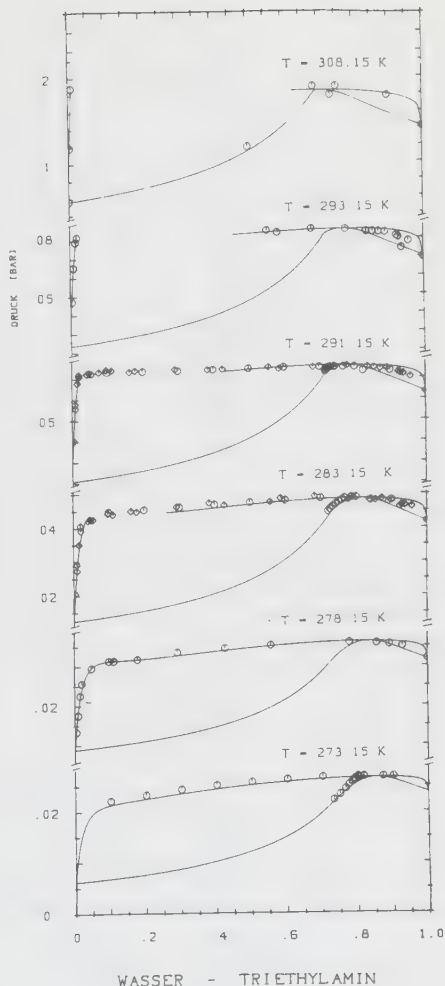


Abb. 8.5: Gas-Flüssig-Gleichgewicht im System Wasser - Triethylamin. Zwei binäre Anpaßparameter nach Tabelle 8.3. Experimentelle Daten: Kohler /105/ (273.15 K, 283.15 K ($\odot$), 291.15 K ($\odot$)), Chun et al. /106/ (278.15 K, 283.15 K ($\diamond$), 291.15 K ($\diamond$), 293.15 K), Storonkin und Markuzin /107/ (308.15 K)

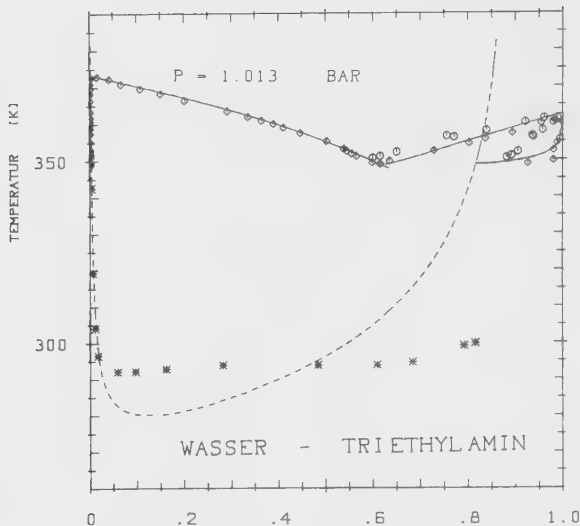


Abb. 8.6: Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht (gestrichelte Linie) und Gas-Flüssig-Gleichgewicht (durchgezogene Linie) im System Wasser - Triethylamin. Zwei binäre Anpassparameter nach Tabelle 8.3. Experimentelle Daten: * Rothmund /102/, O Cigna und Luizzo /103/, ◊ Ishiguro et al. /104/

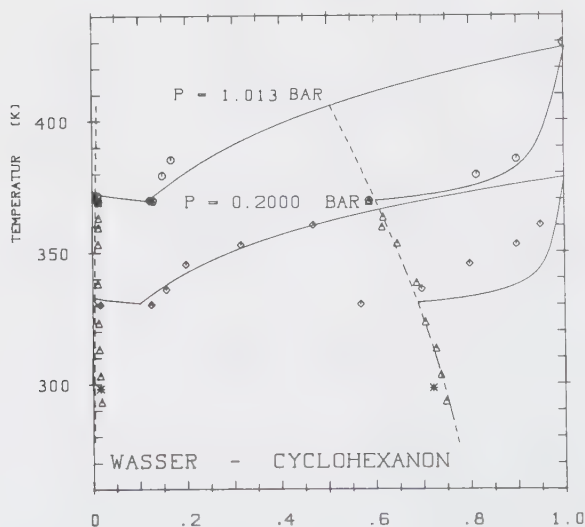


Abb. 8.7: Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht (gestrichelte Linie) und Gas-Flüssig-Gleichgewicht (durchgezogene Linie) im System Wasser - Cyclohexanon. Drei binäre Anpassparameter nach Tabelle 8.3. Experimentelle Daten: Δ, O Gorodetsky et al. /96/, * Ababi und Popa /108/, ◊ Karavaeva /109/

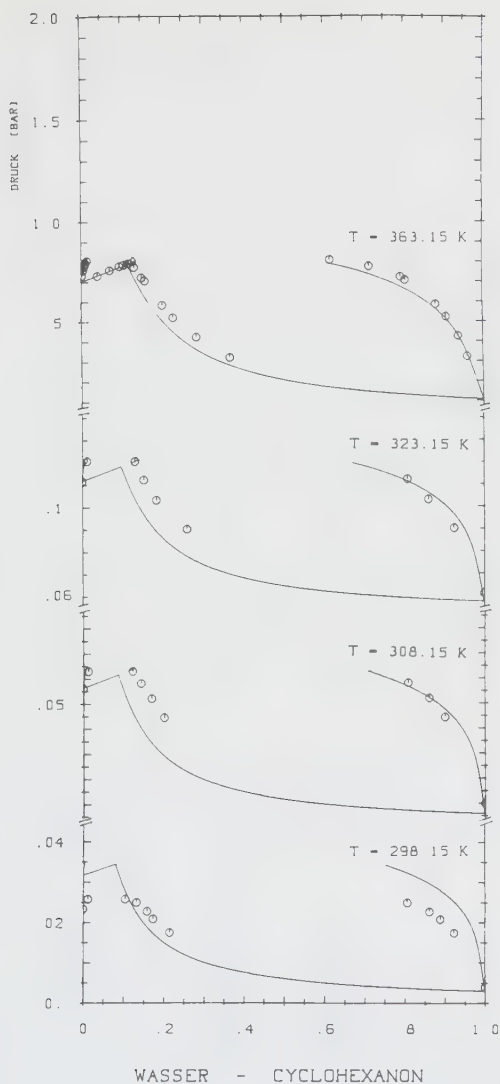


Abb. 8.8: Gas-Flussig-Gleichgewicht im System Wasser - Cyclohexanon. Drei binäre Anpaßparameter nach Tabelle 8.3. Experimentelle Daten: Okolova und Morachevsky /110/ (298.15 K, 308.15 K, 323.15 K), Gorodetsky et al. /96/ (363.15 K)

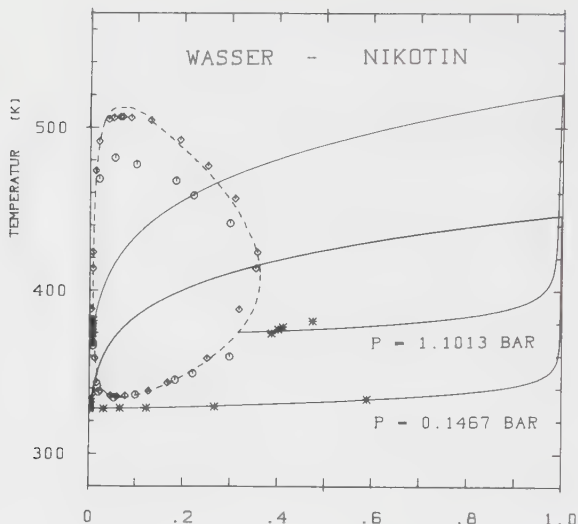


Abb. 8.9: Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht (gestrichelte Linie) und Gas-Flüssig-Gleichgewicht (durchgezogene Linie) im System Wasser - Nikotin. Drei binäre Anpassparameter nach Tabelle 8.3. Experimentelle Daten: $\diamond$ Campbell et al. /111/, $\circ$ Tsakalatos /112/, Fowler /113/ $*$

Substanz	θ_0	θ_T	θ_Q	ΔH
		$\cdot 10^2$	$\cdot 10^5$	[kJ/Mol]
Triethylamin	.0558	.1775	-	-
2,6-Dimethylpyridin	.0663	.1898	-.5496	28.72
Dipropylamin	.0444	.1308	-	-
Butylethylamin	.0384	.1021	-	-
Nikotin	.0333	.1803	-.4059	-
Cyclohexanon	.1862	.0534	-	24.73

Tabelle 8.3: Die binären Wechselwirkungsparameter θ_0, θ_T und θ_Q nach Glg. 6.1 und Glg. 6.2 und die Bildungsenthalpie ΔH zur Darstellung der Phasengleichgewichte von Wasser mit einigen als halbinert behandelten Substanzen. Für die Bildungsentropie ΔS der Kreuzdimere wurde der Wert $-0.09552 \text{ kJ/Mol/T}$ verwendet.

8.4 Rechnerische Behandlung selbstassoziierter Substanzen unter Verwendung von Assoziationsmodellen

8.4.1 Die Korrelation für die physikalischen Parameter der Kreuzoligomere

In Gemischen von Wasser mit einer selbstassoziierten Substanz sind neben den 1-1 Kreuzdimeren in vielen Fällen auch höhere Kreuzassoziate zur Darstellung der Phasengleichgewichte notwendig. Die physikalischen Parameter T_c , P_c und ω dieser Kreuzoligomere werden hier wieder durch eine Korrelation vorausgesagt, wobei die a- und b-Werte aller Teilchen der Reinstoffmodelle ausgewertet und dann die Resultate entsprechend der Zusammensetzung der Kreuzoligomere gemittelt werden. Die verwendete Korrelation ist in Anhang E angegeben. Die im Kapitel 7 bei der Behandlung von Phasengleichgewichten zwischen Wasser und halbinerten Substanzen vorgeschlagene Korrelation ist nicht ohne weiteres auf die Bestimmung der Parameter größerer Kreuzassoziate übertragbar, da dort in die Korrelation nur die Monomere der beteiligten Stoffe eingehen. Die physikalischen Eigenschaften größerer Kreuzoligomere werden jedoch wesentlich durch die Eigenschaften der großen Reinstoffassoziate bestimmt.

8.4.2 Schwach selbstassozierte Substanzen

Aus dieser Gruppe wurden Phenol, Furfural und Anilin untersucht. Alle drei Substanzen bilden mit Wasser Flüssig-Flüssig-Gleichgewichte aus. Die Mischungslücke im System Wasser-Phenol ist nur schwach ausgeprägt, während Wasser und Furfural bzw. Wasser und Anilin im Vergleich zu anderen selbstassozierten Substanzen relativ schlecht mischbar sind.

8.4.2.1 Die Korrelation der Wechselwirkungsparameter zwischen den Teilchen der Mischung

Bei den Stoffen dieser Gruppe kann nicht auf die Einführung von physikalischen Wechselwirkungsparametern verzichtet werden. Setzt man bei den Systemen Anilin-Wasser oder Furfural-Wasser die physikalischen Wechselwirkungsparameter zwischen allen Teilchen der Mischung gleich Null und verbietet die Bildung von Kreuzassoziaten, so liegen die berechneten Dampfdrucke unter den experimentellen Werten. Da aber die Neubildung von Kreuzassoziaten wegen der Bindung von leichtflüchtigen Monomeren immer nur eine Senkung des Dampfdruckes bewirkt, ist eine Beschreibung dieser Systeme unter Vernachlässigung der physikalischen Wechselwirkung auch dann nicht möglich, wenn Kreuzassoziation zugelassen wird.

Alle Systeme wurden deshalb unter Einführung von physikalischen Wechselwirkungsparametern und unter Zulassung von 1-1 Kreuzdimere behandelt. Die Einführung höherer Kreuzoligomere war nicht notwendig. Ferner zeigte es sich wieder, daß bei allen Systemen die Bildungsentropie ΔS der Kreuzdimere mit $-0.09552 \text{ kJ/Mol/T}$ konstant gehalten werden konnte.

Einige Schwierigkeiten bereitete die Suche nach einer geeigneten Korrelation für die physikalischen Wechselwirkungsparameter zwischen allen Spezies der Mischung. Die besten Ergebnisse brachte schließlich folgender Ansatz:

- 1) Die binären Wechselwirkungsparameter zwischen den Wasseroligomeren einerseits und allen anderen Assoziaten einschließlich der Kreuzoligomeren andererseits erhalten den gleichen Wert θ . Der Parameter θ wird an die experimentellen Daten angepaßt.
- 2) Alle anderen physikalischen Wechselwirkungsparameter werden gleich Null gesetzt (s. Tab. 8.4).

	Wasserteilchen	Teilchen des selbstass. Stoffes	1-1 Kreuzdimere
Wasser- teilchen	0	θ	θ
Teilchen des selbstass. Stoffes	θ	0	0
1-1 Kreuzdimer	θ	0	0

Tabelle 8.4: Anordnung der physikalischen Wechselwirkungsparameter zwischen allen Teilchen der Mischung bei Phasengleichgewichtsrechnungen von Wasser mit schwach selbstassoziierten Substanzen.

Bei anderen Versuchen, bei denen in Abweichung zu obigen Ansatz die physikalischen Wechselwirkungsparameter zwischen den Kreuzoligomeren und allen anderen Assoziaten den Wert Null oder θ zugewiesen bekamen, führten in wenigstens einem der drei unter-

suchten Systeme zu Schwierigkeiten. Ebenso wenig erfolgreich war ein Ansatz, bei dem die Elemente der θ -Matrix in Abhängigkeit von der Größe der beteiligten Assoziante definiert wurden. Letzterer Versuch orientierte sich an der Φ -Korrelation der θ -Matrix in Wasser-Inert- bzw. Wasser-Halbinert-Systemen (siehe Glg. 5.1).

8.4.2.2 Vorgehensweise bei der Anpassung an experimentelle Daten

Für alle drei Systeme wurde θ als lineare Funktion der Temperatur angesetzt (Glg. 6.2). Die Größen θ_0 , θ_T und die Bildungsenthalpie ΔH standen damit als freie Parameter zur Darstellung der experimentellen Daten zur Verfügung. Deren genaue Festlegung erfolgte

- 1) durch Anpassung von $\theta(T)$ und ΔH an einen isothermen experimentellen Datensatz des Gas-Flüssig-Gleichgewichtes bei der Temperatur T . Die Werte für $\theta(T)$ und ΔH garantierten jedoch noch nicht, daß das Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht bei der gleichen Temperatur richtig beschrieben wird. Zusätzlich fehlt die Temperaturabhängigkeit des binaren Wechselwirkungsparameters. Deshalb wurde
- 2) ΔH konstant gehalten und θ_0 und θ_T an das Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht angepaßt. Obwohl damit $\theta(T)$ bei der Temperatur T korrigiert wurde, wirkte sich dies nur gering auf die Beschreibung der experimentellen Gas-Flüssig-Daten aus.

Die direkte Anpassung an das Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht gelingt nicht. $\theta(T)$ und ΔH werden dadurch nicht eindeutig festgelegt. Dagegen würden Gas-Flüssig-Gleichgewichte bei verschiedenen Temperaturen ausreichen, um die binaren Parameter eindeutig zu definieren. Voraussetzung dafür ist allerdings, daß sie sehr genau vermessen sind. Dieses war jedoch bei keinem der drei betrachteten Systeme der Fall.

8.4.2.3 Vorstellung der Ergebnisse

In Tabelle 8.5 sind die Werte θ_0 , θ_T und ΔH für alle Systeme aufgelistet. Der kleine Wert von θ_T läßt erkennen, daß $\theta(T)$ nur sehr gering von der Temperatur abhängt.

Substanz	Temperaturbereich	θ_0	θ_T	ΔH
	[K]		$\cdot 10^3$	[kJ/Mol]
Phenol	273 - 453	-.0084	.0603	30.74
Anilin	293 - 408	.0662	.1659	14.78
Furfural	293 - 433	.0613	-.0015	25.82

Tabelle 8.5: Binäre Wechselwirkungsparameter nach Glg. 6.2 und Bildungsenthalpien ΔH zur Darstellung der Phasengleichgewichte zwischen Wasser und verschiedenen schwach selbstassoziierten Substanzen. Für ΔS wurde der Wert -0.09552 kJ/Mol verwendet.

In Abb. 8.10 bis 8.18 sind die berechneten Kurven aufgetragen und den experimentellen Daten gegenübergestellt. Die Anpassung der binären Parameter erfolgte an die Daten von Weller et al. /131/ im System Wasser-Phenol, an den Datensatz von Griswold et al. /118/ im System Wasser-Anilin, bzw. an den Datensatz von Kharin et al. /124/ bei 338.75 K im System Wasser-Furfural und an die Flüssig-Flüssig-Gleichgewichte. Man erkennt, daß der Verlauf der Gas-Flüssig-Gleichgewichte in allen drei Systeme sehr ähnlich ist. Verschieden ist nur die Breite der ausgebildeten Mischungslücke. Auffallend ist wieder die starke Streuung der experimentellen Daten. Am deutlichsten ist dies an den Isobaren des Systems Wasser-Phenol (Abb. 8.10) und an den Systemen Wasser-Furfural (Abb. 8.16 und 8.17) und erkennbar. Die experimentellen Punkte liegen für steigende Drucke bzw. Temperaturen unsystematisch unter- bzw. oberhalb der berechneten Kurve. Systematische Abweichungen zwischen Rechnung und den experimentellen Werten sind auch wegen der starken Streuung der Messungen nicht erkennbar.

Die Darstellung der Flüssig-Flüssig-Gleichgewichte (Abb. 8.12, 8.15 und 8.18) bereitet wenig Probleme. Nur bei Temperaturen unter 300 K wird die Mischungslücke zu klein vorausgesagt. Außerdem kann der obere kritische Löslichkeitspunkt nicht immer richtig beschrieben werden.

Die verwendeten Reinstoffmodelle für Phenol, Anilin und Furfural finden sich in Anhang D.

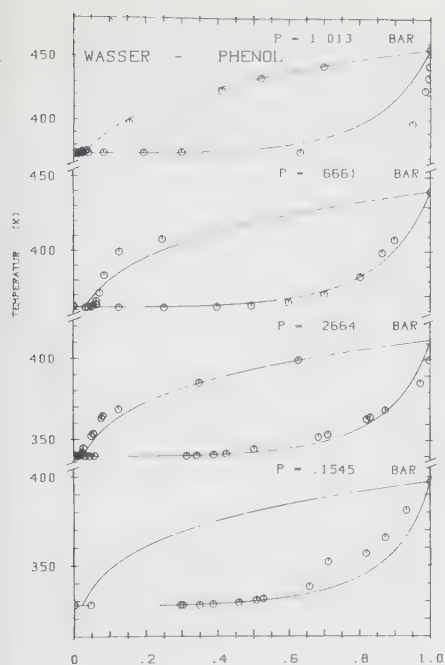


Abb. 8.10: Gas-Flussig-Gleichgewicht im System Wasser - Phenol. Drei binäre Anpassparameter nach Tabelle 8.5. Experimentelle Daten: Kiva et al. /127/ (0.1545 bar), Kliment et al. /128/ (0.2664 bar), Kolyuchkina et al. /129/ (0.6661 bar), Brusset und Gaynes /130/ (1.013 bar)

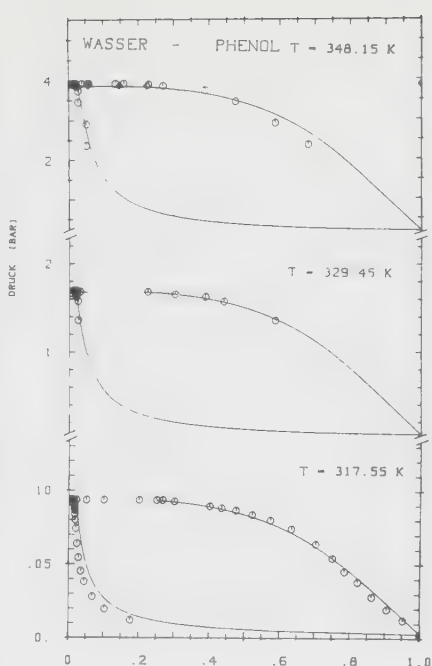


Abb. 8.11: Gas-Flussig-Gleichgewicht im System Wasser - Phenol. Drei binäre Anpassparameter nach Tabelle 8.5. Experimentelle Daten: Weller et al. /131/ (317.55 K), Schreinemakers /132/ (329.45 K, 348.15 K)

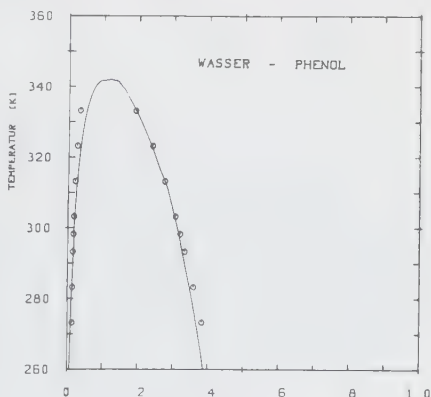


Abb. 8.12: Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht im System Wasser - Phenol. Drei binäre Anpassparameter nach Tabelle 8.5. Experimentelle Daten aus Sorensen und Arlt /25/

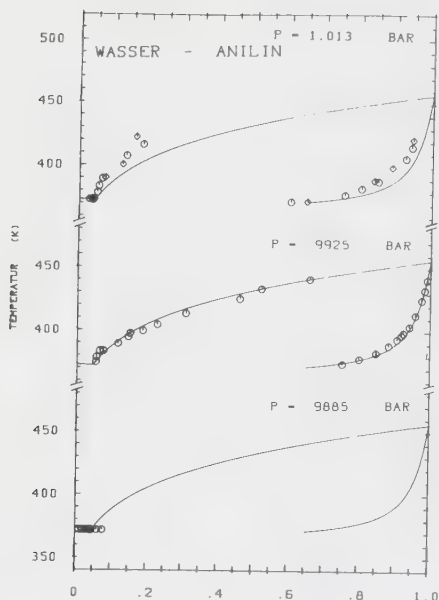


Abb. 8.13: Gas-Flüssig-Gleichgewicht im System Wasser - Anilin. Drei binäre Anpassparameter nach Tabelle 8.5. Experimentelle Daten: Horyna /114/ (0.9893 bar), Hack und van Winkle /115/ (0.9925 bar), Zharikov et al. /116/ (1.013 bar ($\odot$)), Kolyuchkina et al. /117/ (1.013 bar ($\diamond$))

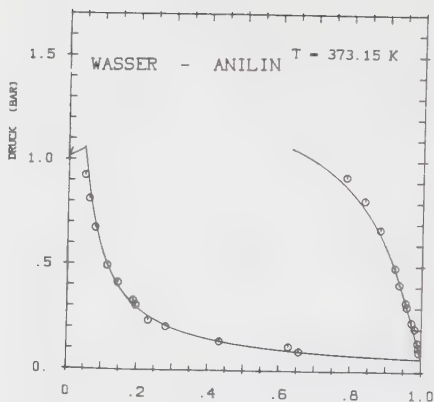
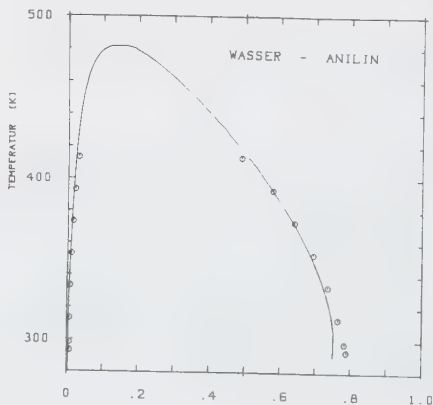


Abb. 8.14: Gas-Flüssig-Gleichgewicht im System Wasser - Anilin. Drei binäre Anpassparameter nach Tabelle 8.5. Experimentelle Daten nach Griswold et al. /118/

Abb. 8.15: Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht im System Wasser - Anilin. Drei binäre Anpassparameter nach Tabelle 8.5. Experimentelle Daten aus Sorensen und Arlt /25/



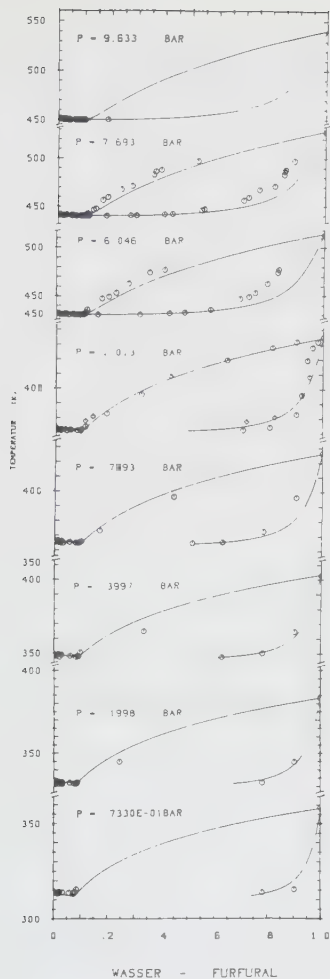


Abb. 8.16: Gas-Flüssig-Gleichgewicht im System Wasser - Furfural. Drei binäre Anpassparameter nach Tabelle 8.5. Experimentelle Daten: Tsirlin /122/ (0.0733 bar, 0.1998 bar, 0.3997 bar, 0.7993 bar), Mains /123/ (1.013 bar (◇)), Kharin et al. /124/ (1.013 bar (◇)), Curtis und Hatt /125/ (6.046 bar, 7.693 bar, 9.633 bar)

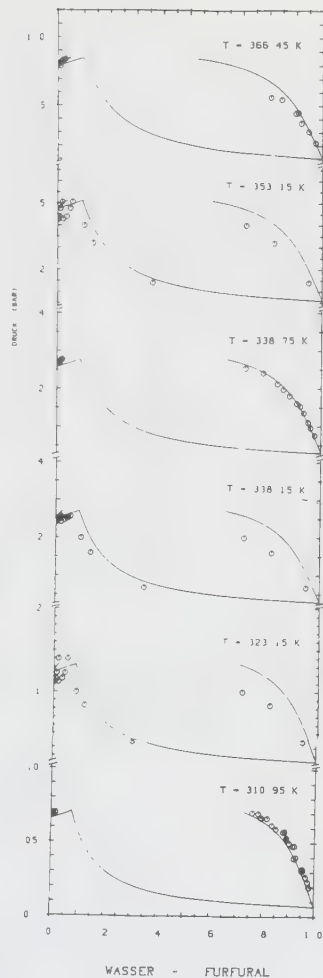


Abb. 8.17: Gas-Flüssig-Gleichgewicht im System Wasser - Furfural. Drei binäre Anpassparameter nach Tabelle 8.5. Experimentelle Daten: Pearce und Gerster /126/ (310.95 K, 338.75 K, 366.45 K), Kharin et al. /124/ (323.15 K, 353.15 K)

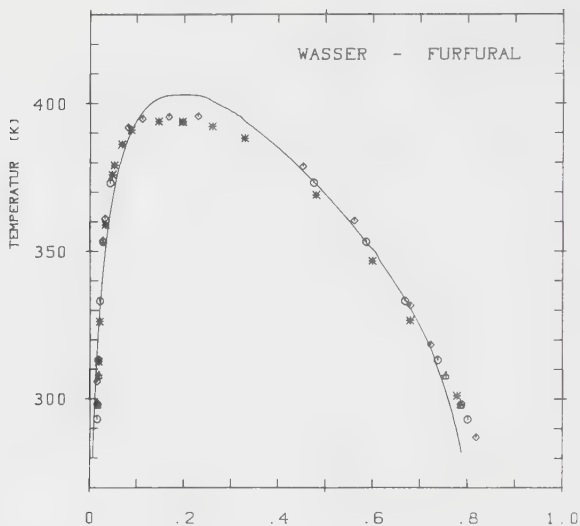


Abb. 8.18: Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht im System Wasser - Furfural. Drei binäre Anpassparameter nach Tabelle 8.5. Experimentelle Daten: $\diamond$ Rothmund /102/, $*$ Evans und Aylesworth /119/, $\triangle$ Langford und Heric /120/, $+$ Heric und Langford /121/, $\bigcirc$ aus Sorensen und Arlt /25/

8.4.3 Stark selbstassoziierte Substanzen

Es wurden hier die wasserigen Phasengleichgewichte von fünf Stoffen (Methanol, Ethanol, Aceton, Essigsäure und Pyridin) betrachtet. Alle fünf Substanzen sind mit Wasser bei allen vermessenen Temperaturen mischbar. Die betrachteten Systeme weisen sehr unterschiedliches Phasengleichgewichtsverhalten auf und sind insofern für diese Substanzgruppe repräsentativ: Das System Methanol-Wasser kommt dabei dem Verhalten einer idealen Mischung noch am nächsten. Dies ist bedingt durch die hohe Selbstassoziation des Methanols. Im System Aceton-Wasser deutet sich dagegen bei tiefen Temperaturen bereits eine Flüssig-Flüssig-Entmischung an. Ethanol liegt mit seinem Phasengleichgewichtsverhalten zwischen Methanol und Aceton. In Mischungen von Pyridin mit Wasser bildet sich ein stark positives und asymmetrisches Azeotrop aus. Pyridin ist auch deshalb interessant, weil es trotz seines geringen Assoziationsgrades von 1,14 mit Wasser vollständig mischbar ist. Das Phasengleichgewicht im Gas-Flüssig-Gleichgewicht zwischen Essigsäure und Wasser hat unter 50 °C einen eigenartigen stufenförmigen Verlauf. Weder mit Zustandsgleichungen noch mit Aktivitätskoeffizientenverfahren konnte dieses System bis jetzt befriedigend beschrieben werden.

8.4.3.1 Vorgehensweise bei der Anpassung an experimentelle Daten

Bei der Bestimmung der Phasengleichgewichte konnte bei den betrachteten fünf Substanzen auf die Einführung von θ -Werten verzichtet werden, dagegen waren höhere Kreuzoligomere als das 1-1 Kreuzdimer zur Beschreibung der experimentellen Daten notwendig.

Auch war es nicht mehr möglich, die Bildungsentropie oder -enthalpie der Kreuzoligomere abzuschätzen. Zwar entsprachen die Bildungsenthalpien und -entropien, umgerechnet auf jede geschlossene Wasserstoffbrückenbindung, ungefähr den Werten der Reinstoffassoziate, jedoch genugten bereits relativ kleine Korrekturen, um große Veränderungen in den Phasengleichgewichten hervorzurufen. Deshalb wurde für jedes System zunächst untersucht, wie viele und welche Kreuzoligomere zur Beschreibung der Phasengleichgewichte notwendig waren. Anschließend wurden die ΔH_i und ΔS_i der Kreuzoligomere durch Anpassung an experimentelle Daten ermittelt. Je nach Zahl der notwendigen Kreuzassoziate wurden dazu verschiedene Vorgehensweisen gewählt.

Bei Wasser-Aceton und Wasser-Essigsäure mußten zwei, bzw. drei Kreuzoligomere zur Beschreibung der Gas-Flüssig-Gleichgewichte eingeführt werden. Durch Anpassen an zwei isotherme experimentel-

le Datensätze bei zwei verschiedenen Temperaturen (Wasser-Aceton), bzw. an einen isothermen und einen isobaren Datensatz (Wasser-Essigsäure) konnten die ΔH_i - und ΔS_i -Werte der beteiligten Kreuzoligomere ermittelt werden.

Bei den beiden Alkohol-Wasser-Systemen zeigte es sich, daß 5 bzw. 6 Kreuzoligomere zur Darstellung der Phasengleichgewichte eingeführt werden mußten. Hier spielen nicht mehr die 1-1 Kreuzdimere wie in der Mehrzahl der anderen Systeme die dominierende Rolle, sondern Kreuzassoziate bestehend aus drei und mehr Monomeren. Damit wären zur Beschreibung der binären Phasengleichgewichte mindestens zehn freie Parameter festzulegen gewesen, hatte man sie direkt an die experimentellen Daten angepaßt. Um diese Zahl zu verringern, wurde eine von Peschel /17/ vorgeschlagene Methode verwendet, die sich für H_2O-CH_3OH und $H_2O-C_2H_5OH$ gut bewahrte:

- 1) Zunächst werden ΔH_i - und ΔS_i -Werte durch Anpassen an zwei Raoultische Isothermen bestimmt (z.B. bei 300 K und 400 K). Es resultiert ein Assoziationsmodell für die Mischung, mit dem sich ideales Verhalten über weite Temperaturbereiche in guter Näherung beschreiben läßt.
- 2) Die Kreuzoligomere werden in drei Typen klassifiziert:
 - Typ a) Die Zahl der zur Bildung der Kreuzoligomeren beteiligten Wassermoleküle übertrifft die Zahl der Fremdmoleküle
 - Typ b) Wasser und Fremdmoleküle sind gleich häufig vertreten
 - Typ c) Es liegen mehr Fremd- als Wassermoleküle vor.
- 3) Zu allen Bildungsenthalpien ΔH_i werden spezielle Beträge addiert, die für alle Assoziate eines Typs gleich sind. Die Höhe dieser "Verschiebeparameter" wird durch Anpassen an experimentelle Daten bestimmt.

Bei Verwendung des 1-4 Wassermodells erwies es sich, daß die Kreuzassoziate des Typs a und b zusammengefaßt werden konnten. Die Zusammenfassung der Kreuzoligomere gelang jedoch bei Verwendung von Wassermodellen mit höheren Assoziationsgraden wie z.B. beim 1-4-14 Modell nicht.

Die Verschiebeparameter berücksichtigen die Abweichung der Phasengleichgewichte vom idealen Verhalten. Es erwies sich, daß bei den Wasser - Alkohol - Systemen die Korrekturen temperaturunabhängig waren.

Das gleiche Verfahren auch auf die Nichtalkoholsysteme auszudeh-

nen war nicht möglich. Auch bei Zulassung beliebig vieler und beliebig großer Kreuzoligomere konnte hier die Raoult'sche Gerade mit dem 1-4 Modell nicht reproduziert werden.

Das System Wasser-Pyridin stellt einen Sonderfall dar. Die Behandlung dieses Phasengleichgewichts wird im nächsten Kapitel bei der Diskussion der Ergebnisse beschrieben.

8.4.3.2 Vorstellung der Ergebnisse

Abb. 8.19 zeigt die Ergebnisse für das System Wasser-Aceton. Verwendet wurden ein 1-1 und ein 1-3 Kreuzoligomer. Es mußten also vier Parameter festgelegt werden. Die Bestimmung der ΔH_i und ΔS_i beider Kreuzoligomere erfolgte durch Anpassung an den Datensatz von Loehe et al. /137/ bei 50 °C und an die Daten von Griswold /138/ bei 100 °C. Die ΔH_i - und ΔS_i -Werte des Systems Wasser-Aceton finden sich ebenso wie die Parameter der anderen untersuchten Phasengleichgewichte von Wasser mit stark selbstassoziierten Substanzen im Anhang D. Die Beschreibung der experimentellen Daten ist gut. Die Phasengleichgewichte können über 235 °C dargestellt werden. Systematische Abweichungen zu den Messungen sind nur bei tiefen Temperaturen (bei 30 °C und darunter) erkennbar. Bei der theoretischen Kurve deutet sich hier ein zu steiler Anstieg der Siedelinie in Bereichen hoher Wasserkonzentrationen an. Eine bessere Beschreibung der experimentellen Daten des Wasser-Aceton-Systems war in diesem Temperaturbereich auch nicht durch Einführung von mehr Kreuzoligomeren oder einer anderen Auswahl der Kreuzassoziate zu erreichen. Möglicherweise ist dies auf das Wassermodell zurückzuführen, das wegen seines kleinen Assoziationsgrades Schwierigkeiten hat, das Assoziationsverhalten von Wasser in der Nahe des Schmelzpunktes richtig zu beschreiben.

Auch die Voraussagen der Phasengleichgewichte des Systems Methanol-Wasser (Abb. 8.20) sind sehr zufriedenstellend. Die Anpassung an die Raoult'sche Gerade erfolgte bei 25 °C und 150 °C. Die beiden Verschiebeparameter wurden bei 50 °C mit Hilfe der experimentellen Daten von Mc Glashan et al. /141/ bestimmt. Die Meßergebnisse werden unabhängig von der Temperatur von 25 °C bis 250 °C gleichmäßig gut beschrieben. Die Abweichungen zu den experimentellen Daten zwischen 100 °C und 200 °C dürften wegen der auftretenden Streuungen auf Meßfehler zurückzuführen sein.

Zur Darstellung der Phasengleichgewichte zwischen Ethanol und Wasser (Abb. 8.21) wurde an die Raoult'sche Gerade bei 25 °C und 100 °C angepaßt. Die beiden Verschiebeparameter wurden bei 50 °C unter Verwendung des Datensatzes von Chaudhry et al. /153/ bestimmt.

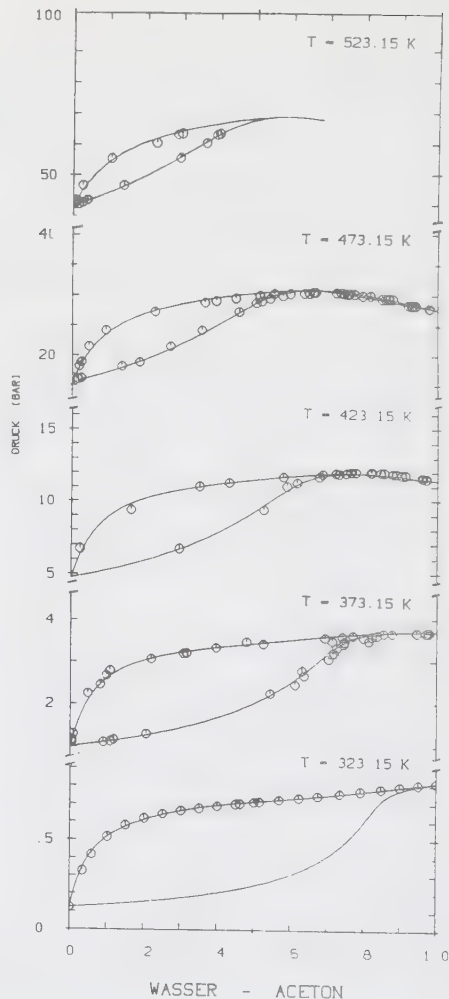
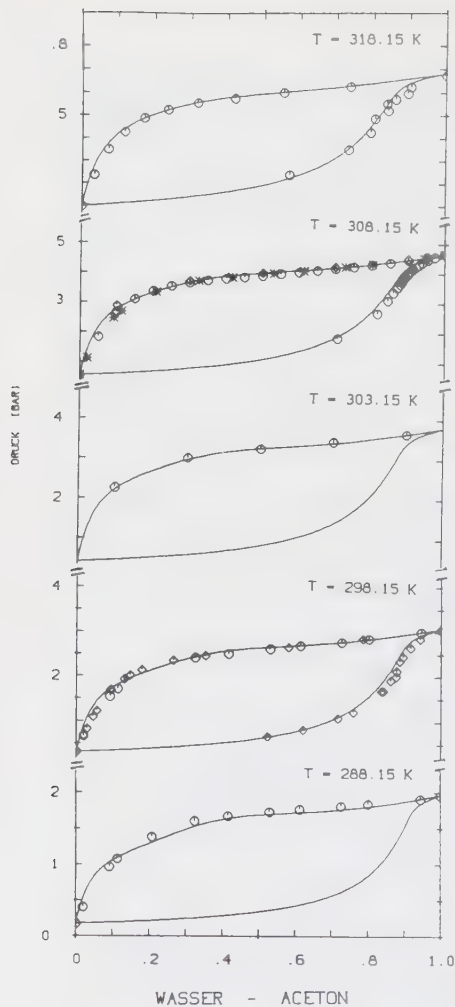


Abb. 8.19: Gas-Flüssig-Gleichgewicht im System Wasser - Aceton. Vier binäre Anpaßparameter nach Anhang D. Experimentelle Daten: Rhim et al. /133/ (288.15 K, 298.15 K (○)), 308.15 K (*), 318.15 K), Beare et al. /134/ (298.15 K (◇)), D'Avila und Cotrim /135/ (303.15 K, 308.15 K (◇)), Lieberwirth und Schubert /136/ (308.15 K (○)), Loehe et al /137/ (323.15 K), Griswold und Wong /138/ (373.15 K, 423.15 K, 473.15 K, 523.15 K)

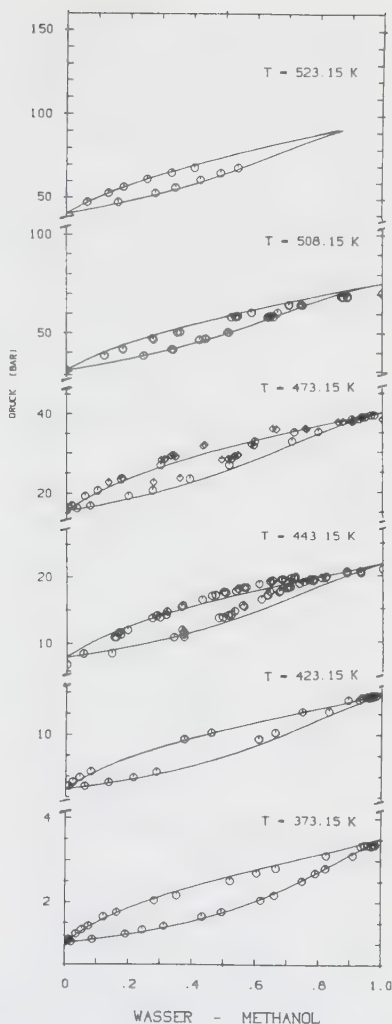
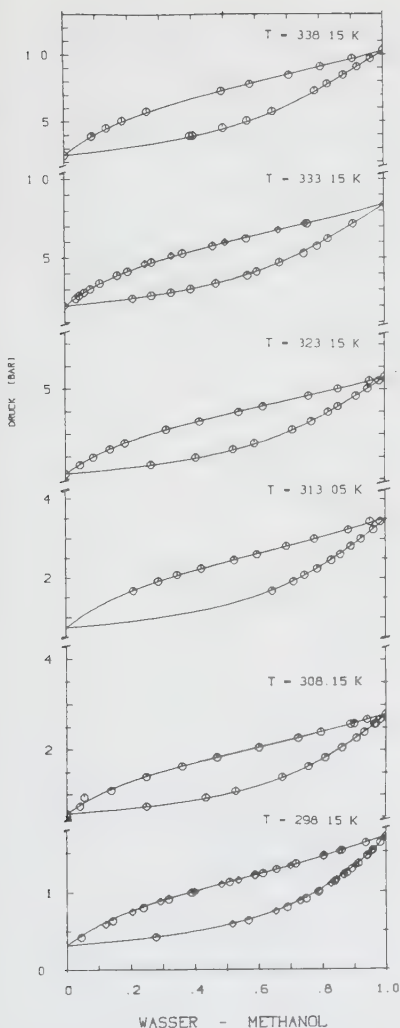


Abb. 8.20: Gas-Flüssig-Gleichgewicht im System Wasser - Methanol. Zwei binäre Anpassparameter nach Anhang D. Experimentelle Daten: Koener et al. /139/ (298.15 K (○)), Hall et al. /140/ (298.15 K (◇)), McGlashan und Williamson /141/ (308.15 K, 323.15 K, 338.15 K), Ratcliff und Chao /142/ (313.15 K), Broul et al. /143/ (333.15 K (○)), Schubert /144/ (333.15 K (◇)), Reamer et al. /145/ (373.15 K), Griswold und Wong /146/ (423.15 K, 473.15 K (○)), 523.15 K, Olevsky und Golubev /147/ (443.15 K, 473.15 K (◇)), 508.15 K)

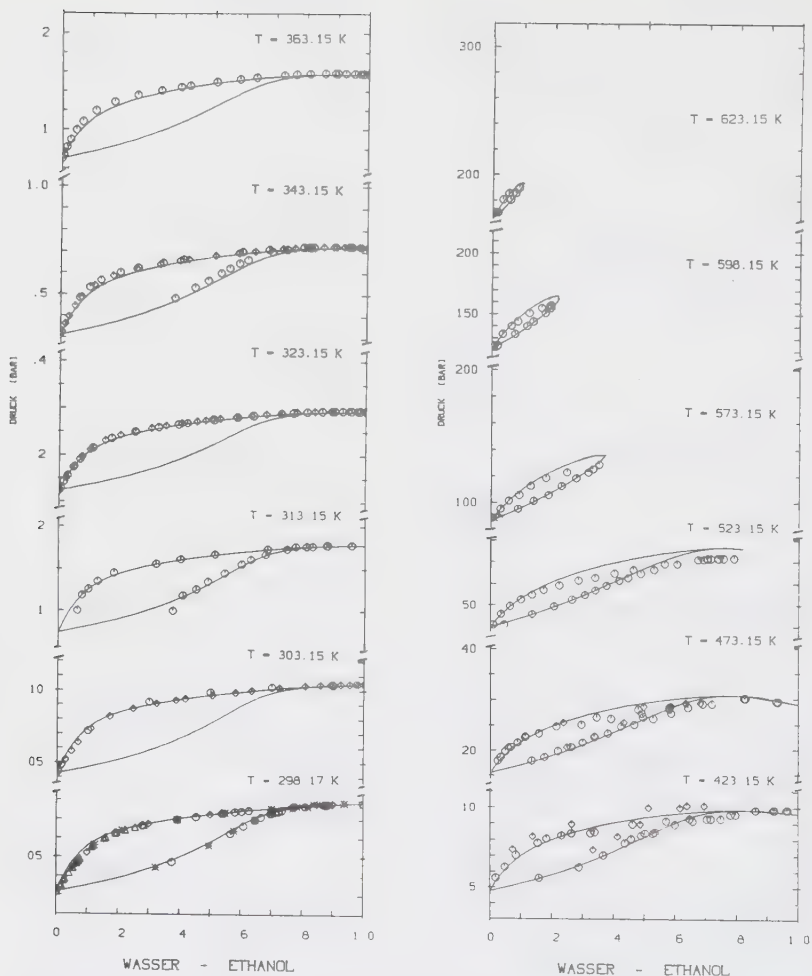


Abb. 8.21: Gas-Flüssig-Gleichgewicht im System Wasser - Ethanol. Zwei binäre Anpaßparameter nach Anhang D. Experimentelle Daten: Phutela et al. /148/ (298.15 K ($\circ$)), D'Avila und Silva /149/ (298.15 K ($\diamond$)), Hall et al. /140/ (298.15 K ($\star$)), Linderstrom-Lang und Vaslow /150/ (298.15 K ($\triangle$)), Pemberton und Mash /151/ (303.15 K ($\diamond$), 323.15 K ($\circ$), 343.15 K ($\diamond$), 363.15 K ($\diamond$)), D'Avila und Cotrim /135/ (303.15 K ($\circ$)), Mertl /152/ (313.15 K, 343.15 K ($\circ$)), Chaudhry et al. /153/ (323.15 K ($\diamond$)), Barr David und Dodge /154/ (423.15 K ($\circ$), 473.15 K ($\circ$), 523.15 K, 573.15 K, 598.15 K, 623.15 K), Griswold et al. /155/ (473.15 K ($\diamond$))

Wieder ist eine systematische Abweichung zu den experimentellen Ergebnissen bei tiefen Temperaturen unter 30 °C erkennbar. Der Anstieg des Dampfdruckes mit zunehmender Ethanolkonzentration in Wasser wird von der Theorie geringfügig zu groß vorausgesagt. Ab 30 °C ist dieser Fehler kaum noch erkennbar.

Abgesehen von den tiefen Temperaturen und den leichten Ungenauigkeiten bei der Darstellung des Reinstoffdampfdruckes von Ethanol werden jedoch die experimentellen Daten innerhalb der Meßgenauigkeit wiedergegeben. Erfreulich ist, daß Phasengleichgewichte bei 350 °C, d.h. 16 °C unter der kritischen Temperatur von Wasser, noch richtig vorausgesagt werden.

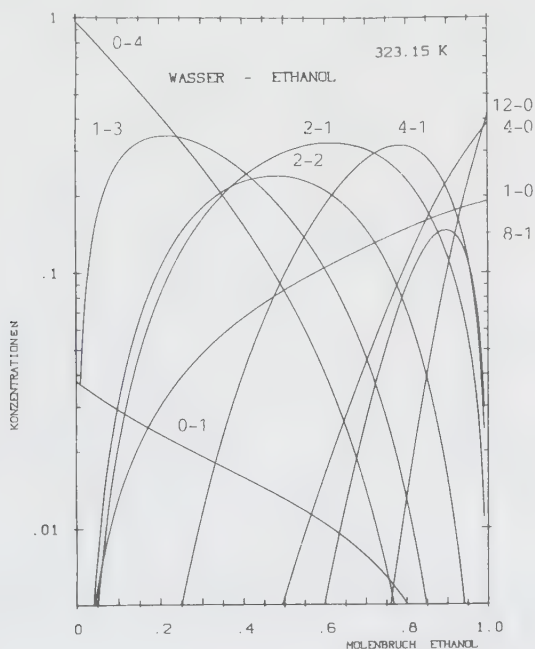


Abb. 8.22: Verlauf der realen Konzentrationen der Mischung in Abhängigkeit von der analytischen Zusammensetzung des Systems bei 323.15 K. Bei der Kennzeichnung der Kurven steht die erste Zahl für die Anzahl der Monomere Ethanol, die zweite Zahl für die Anzahl der Monomere Wasser im betrachteten Assoziat.

Abb. 8.22 zeigt am Beispiel des Phasengleichgewichtes Wasser-

Ethanol den Verlauf der realen Konzentrationen in der Mischung in Abhängigkeit von der analytischen Zusammensetzung des Systems bei 323,15 K. Deutlich ist zu erkennen, daß die Konzentrationen der Reinstoffassoziate zur Gemischmitte hin abnehmen. Dabei ist die Abnahme umso stärker, d.h. die Assoziate zerfallen umso schneller, je größer sie sind. Kreuzassoziate finden sich nur bei mittleren Gemischzusammensetzungen, nicht dagegen in Randbereichen. Auch hier nimmt der Bereich, in dem diese Assoziate in merklicher Konzentration auftreten, mit zunehmender Oligomergroße ab.

Mehr Schwierigkeiten als die drei vorgenannten Systeme bereitet die Darstellung der Phasengleichgewichte zwischen Essigsäure und Wasser (Abb. 8.23 und 8.24). Zwar ist es bei jeder Temperatur möglich, das Phasengleichgewicht innerhalb der Meßgenauigkeit zu beschreiben, wobei drei Kreuzoligomere (1-4, 1-1, 2-1) erforderlich sind. Die Anpassung an Temperaturbereiche größer als 100 °C gelingt jedoch nur bedingt. Dabei ist es gleichgültig, ob man bei hohen Temperaturen (> 100 °C) oder bei tiefen Temperaturen (< 100 °C) arbeitet. In Abb. 8.23 und 8.24 sind die Ergebnisse aufgetragen, die sich nach Anpassen dreier Kreuzoligomere, also von 6 Parametern, an den isothermen Datensatz von Naas /157/ bei 25°C und den isobaren Datensatz von Brown und Ewald /163/ bei 1.013 bar ergaben. (Ein zweiter isothermer Datensatz konnte hier wegen fehlender guter Daten bei Temperaturen um 100 °C nicht verwendet werden.) In diesem Temperaturbereich sind die Resultate gut, bei höheren Temperaturen wird die Darstellung der experimentellen Daten mit dem gleichen Parametersatz mangelhaft. Man erkennt, daß die Stufe im Verlauf des Phasengleichgewichtes, die bei Temperaturen unter 50 °C auftritt, richtig wiedergegeben wird. Verantwortlich für diesen typischen Verlauf des Phasengleichgewichtes erweist sich das 1-1 Kreuzdimer, das hier in besonders hoher Konzentration vorliegt. Bemerkenswert ist auch die relativ große Bildungsenthalpie des Kreuzdimers von -37.73 kJ/Mol. Dieser Wert deutet auf eine verstärkte Wechselwirkung zwischen Wasser- und Essigsäuremolekülen hin. Tatsächlich besitzt das Essigsäuremolekül durch seine Carboxylgruppe die Möglichkeit zwei Wasserstoffbrücken mit anderen Molekülen auszubilden. Möglicherweise ist auch diese Eigenschaft des Essigsäuremoleküls für die Schwierigkeiten verantwortlich, größere Temperaturbereiche des Systems Wasser-Essigsäure zu beschreiben. Durch den zunehmenden Übergang von Doppel- zu Einfachbindungen wäre dann die Bildungsenthalpie des Kreuzdimers nicht mehr temperaturunabhängig. Dies wurde jedoch bei den Rechnungen vorausgesetzt.

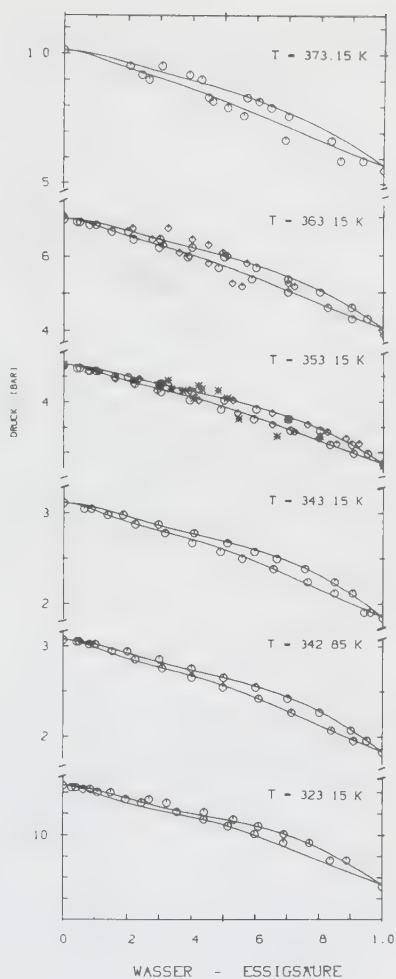
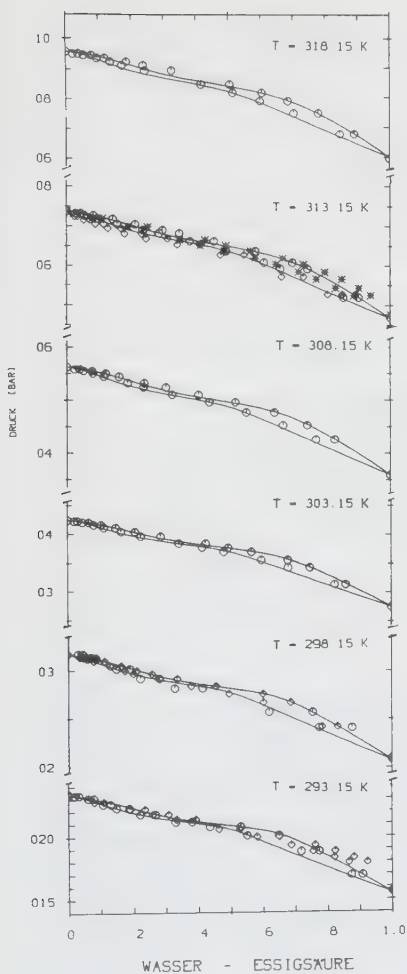


Abb. 8.23: Gas-Flussig-Gleichgewicht im System Wasser - Essigsäure berechnet nach Anpassen der Parameter an zwei experimentelle Datensätze ($T = 298.15 \text{ K}$ (Naas /157/) und $p = 1.013 \text{ bar}$ (Brown und Ewald /163/)). Experimentelle Daten: Lazeewa und Markuzin /156/ (293.15 K ($\odot$), 313.15 K ($*$), 353.15 K ($\diamond$)), Naas /157/ (293.15 K ($\diamond$), 298.15 K ($\diamond$), 303.15 K , 308.15 K , 313.15 K , 318.15 K , 323.15 K), Campbell et al. /158/ (298.15 K ($\odot$)), Arich und Tagliavini /159/ (342.85 K , 353.15 K ($\odot$), 363.15 K ($\odot$)), Haddad und Edminster /160/ (343.15 K), Acharya und Rao /161/ (353.15 K ($*$), 363.15 K ($\diamond$), 373.15 K)

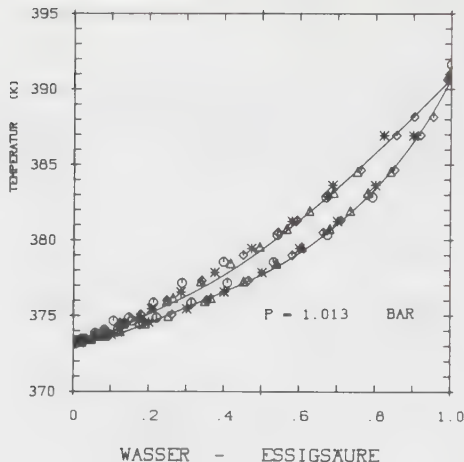


Abb. 8.24: Gas-Flüssig-Gleichgewicht im System Wasser - Essigsäure berechnet nach Anpassen der Parameter an zwei experimentelle Datensätze ($T = 298.15$ K (Naas /157/) und $p = 1.013$ bar (Brown und Ewald /163/). Experimentelle Daten: $\bigcirc$ Othmer et al. /162/, $\diamond$ Brown und Ewald /163/, $\triangle$ Conti et al. /164/, $\star$ Hirata und Hirose /165/

Auch die Situation für das System Pyridin-Wasser ist bei Verwendung des 1-4 Wassermodells unbefriedigend. Zwar lassen sich die Phasengleichgewichte durch Einführung eines 1-1 Kreuzoligomers darstellen - die qualitative Beschreibung der experimentellen Daten ist dann bis zu hohen Drucken möglich -, jedoch gelingt es nur bedingt, die starke Asymmetrie des Phasengleichgewichtes richtig zu beschreiben. Eine bessere Wiedergabe des asymmetrischen Kurvenverlaufs erreicht man durch eine andere Auswahl von Kreuzoligomeren (z.B. 1-2, 3-2, 2-1); allerdings lassen sich dann die Parameter dieser Assoziate nicht über größere Temperaturbereiche korrelieren.

Pyridin-Wasser ist das einzige der fünf untersuchten Systeme, bei denen das 1-4 Modell schlechtere Ergebnisse als das 1-4-14 Modell liefert. Im Gegensatz zu dem 1-4 Modell lassen sich bei Verwendung des 1-4-14 Modells alle Parameter korrelieren und die Phasengleichgewichte gut beschreiben. Fünf Kreuzoligomere (2-5, 2-2, 3-1, 2-1, 2-4) werden benötigt.

Um die Zahl der freien Parameter einzuschränken, wurde bei Verwendung des 1-4-14 Modells ein ähnliches Verfahren wie bei den Alkohol-Wasser-Systemen versucht. Statt der Raoultschen Gerade

wurde jedoch zur Anpassung eine andere Kurvenform gewählt, die dem Verlauf der experimentellen Siedelinie näher kam. Sie ist aus dem Redlich-Kister-Ansatz /1/ für die Gibbsche Freie Enthalpie G^E abgeleitet. Man erhält sie, wenn man in der Entwicklung

$$G^E = x_1 x_2 [A_0 + A_1 (x_1 - x_2) + A_2 (x_1 - x_2)^2 + \dots] \quad (8.6)$$

$A_1 = -A_0$ und $A_2, A_3 \dots = 0$ setzt. Es entsteht:

$$G^E = x_1 x_2 (1 - x_1 + x_2) \cdot A_0 \quad (8.7)$$

Aus G^E und den Reinstoffdampfdrücken ist der Verlauf des Phasengleichgewichtes festgelegt.

Der Parameter A_0 aus Glg. 8.7 wurde durch Anpassen an experimentelle Daten gewonnen. Er wurde so bestimmt, daß das Druckmaximum der gemessenen Kurve und der theoretischen Kurve auf dem gleichen Niveau lag. Bei 45 °C ergab sich nach Anpassen an den Datensatz von Abe et al. /167/ $A_0 = 25.8$; bei 93.2 °C wurde mit Hilfe der Messungen von Woycicka /171/ $A_0 = 34.5$ ermittelt.

Vergleichbar zu den Wasser-Alkohol-Systemen wurden die ΔH_i und ΔS_i der Kreuzoligomere zunächst so bestimmt, daß sich der theoretische Kurvenverlauf mit den Resultaten des vereinfachten Redlich-Kister-Ansatzes deckten. Durch Einführung eines Verschiebeparameters für Kreuzassoziate des Typs c, war es anschließend möglich, die experimentellen Daten von 25 °C bis 250 °C zu beschreiben. Wie die Abb. 8.25 zeigen, ergeben sich so gute Ergebnisse. Der unsymmetrische Verlauf der Siedelinie wird richtig dargestellt. Abweichungen zwischen Experiment und Theorie müssen wegen der unsystematischen Streuungen der experimentellen Werte auf Meßfehler zurückgeführt werden.

Die Anpassung der theoretischen Kurve an den vereinfachten Redlich-Kister-Ansatz, ist aus folgenden Gründen der direkten Anpassung der Parameter an experimentelle Datensätze vorzuziehen: Man kommt mit einem Minimum an Information aus. Es genügt, die Druckmaxima der Siedelinie für zwei verschiedene Temperaturen zu kennen und es genügt die Kenntnis des Verlaufs einer Isothermen, an dem die Verschiebeparameter angepaßt werden. Wollte man dagegen die im ganzen 10 Parameter der Kreuzoligomere (5 ΔH_i - und 5 ΔS_i -Werte) direkt an die experimentellen Daten anpassen, müßten die Meßwerte von sehr hoher Qualität sein, um die Parameter eindeutig bestimmen zu können. Dies ist aber bei den hier betrachteten Phasengleichgewichten nicht der Fall.

Die Parameter der verwendeten Reinstoffmodelle finden sich in Anhang D.

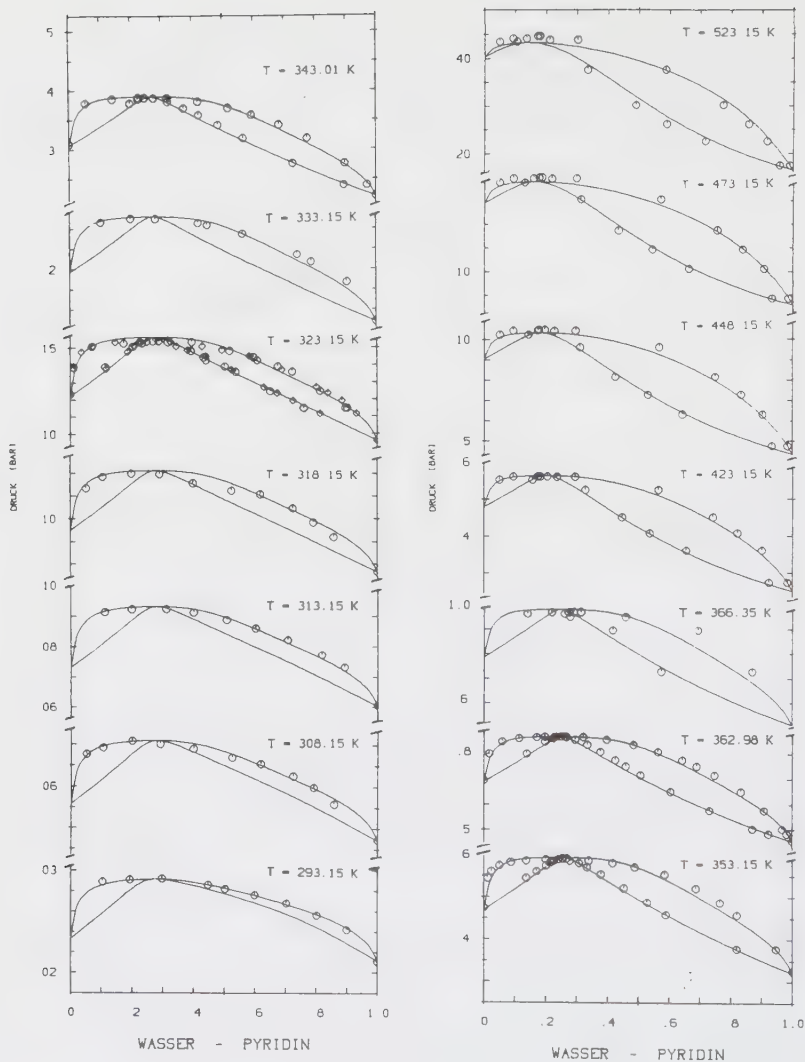


Abb. 8.25: Gas-Flüssig-Gleichgewicht im System Wasser - Pyridin berechnet nach Anpassen der Parameter an zwei experimentelle Datensätze (308.15 K (Abe et al. /167/) und 366.35 K (Woycicka und Kurtyka /171/). Experimentelle Daten: Goral /166/ (293.15 K, 313.15 K, 333.15 K), Abe et al. /167/ (308.15 K, 318.15 K), Ibl et al. /168/ (323.15 K ($\circ$), 353.15 K), Ibl et al. /169/ (323.15 K ($\diamond$)), Andon et al. /170/ (343.01 K, 362.98 K), Woycicka und Kurtyka /171/ (366.35 K), Szponarski /172/ (423.15 K, 448.15 K, 473.15 K, 523.15 K)

9. Fest-Flüssig-Gas-Gleichgewichte

Feststoffgleichgewichte spielen eine Rolle bei der Kristallisation, bei der Löslichkeit von Festkörpern in Flüssigkeiten und Gasen, bei der Betrachtung von Schmelzgleichgewichten (z.B. in der Metallkunde) und in anderen Bereichen.

9.1 Literaturübersicht

9.1.1 Reinstoffe

Der übliche Weg, Eigenschaften von Substanzen hinsichtlich ihres Phasengleichgewichtsverhaltens vorauszusagen, ist die Verwendung von empirischen oder halbempirischen Regeln. Voraussagen aus den Moleküleigenschaften können bis jetzt nur bedingt getroffen werden, wie sich zeigen wird.

Die Sublimationskurve eines Reinstoffes läßt sich ebenso wie die Dampfdruckkurve mit der Antoinegleichung

$$\ln p = \frac{B}{C-T} + A \quad (9.1)$$

darstellen. (Hierbei ist p = Druck, T = Temperatur. Die Parameter A , B und C werden durch Anpassen an experimentelle Punkte gewonnen.)

Für die Schmelzdruckkurve wurde von Simon und Glatzel /173/ eine Gleichung entwickelt:

$$p = A \cdot T^C - B \quad (9.2)$$

(Die Parameter A , B und C werden wieder an experimentelle Daten angepaßt.) Die Gleichung 9.2 läßt sich für die meisten Feststoffe mit guter Genauigkeit anwenden /174/.

Eine noch bessere Darstellung der Schmelzdruckkurve liefert die Hardy-Gleichung /175/. Mit Hilfe von vier Parametern können experimentelle Daten innerhalb der Meßgenauigkeit (ca. 1 bar) vorausgesagt werden. Die Gleichung lautet:

$$p = A \cdot (T-D)^C - B \quad (9.3)$$

(Es ist p = Druck, T = Temperatur; die Parameter A , B , C und D werden an die Schmelzkurve angepaßt.)

Von Lindemann /176/ stammt die Gleichung:

$$T = C \theta^2 V_s^{2/3} \quad (9.4)$$

Lindemann geht davon aus, daß ein Festkörper dann schmilzt, wenn die Bindungen infolge der Wärmebewegungen der Moleküle aufbrechen. (Es bedeuten: T = Temperatur, V_s = Volumen der festen Phase, θ ist die charakteristische Temperatur nach Debey, C ist eine Konstante.) Diese Gleichung ist allerdings mehr von theoretischem Interesse; für die praktische Anwendung hat sie nur geringe Bedeutung.

Es wurde auch versucht, das Schmelzverhalten von Reinstoffen direkt aus den Molekülpotentialen vorauszusagen. Zwei verschiedene Vorgehensweisen werden angewendet:

- Die Ermittlung der Zustandssummen eines abgeschlossenen Systems mit Hilfe von Integralgleichungen und Ermittlung der Zustandsvariablen des Systems durch Regeln der statistischen Thermodynamik.
- Die Durchführung von Monte-Carlo-Rechnungen bzw. Molekulardynamischen Rechnungen. Hier simuliert ein Computer verschiedene Konfigurationen des Systems auf molekularer Ebene und wertet dann die Ergebnisse statistisch aus.

Schmelzkurven aus Zustandssummen wurden von verschiedenen Autoren /177,178/ ermittelt. Zumindest für Edelgase lassen sich damit sehr gute Ergebnisse erzielen. Dies zeigt eine neuere Arbeit von Robinson et al. /179/. Die Autoren verwenden das Lennard-Jones-Potential zur Darstellung der Molekülorbitale. Der geordnete (feste) und ungeordnete (flüssige) Zustand wird durch verschiedene Zustandssummen und daraus abgeleiteten Zustandsgleichungen beschrieben. Die Voraussagen erfolgen allein aus Literaturwerten für die Lennard-Jones-Parameter ϵ und σ .

Durch Einsatz von Monte-Carlo-Rechnungen können Wainwright und Alder /180/ und auch Wood und Parker /181/ zeigen, daß ein System aus harten Kugeln in zwei verschiedenen Zuständen existieren kann. Diese Zustände unterscheiden sich durch das Ausmaß der ausgebildeten Ordnung. Es tritt ein geordneter und ein ungeordneter Zustand auf. Aufbauend auf diesen Arbeiten geben Hoover und Ree /182/ ein Verfahren an, daß die genaue Bestimmung der Lage der Schmelzkurve ermöglicht. Hansen et al. /183,184/ können damit die Schmelzkurve von Argon unter Verwendung eines Lennard-Jones-Potentials beschreiben.

Auch mit Zustandsgleichungen lassen sich Schmelzgleichgewichte

darstellen. Ihre Vorteile liegen in ihrer relativ einfachen Handbarkeit, in der gleichzeitigen Darstellung von Dichten und Phasengleichgewichtsverhalten und in der relativ einfachen Ausdehnungsmöglichkeit der Verfahren auf komplexe reine Stoffe und binäre Systeme.

Eine der ersten Versuche in diese Richtung wurden von van Laar/185/ unternommen, der die Verfestigung durch einen ähnlichen Term darstellte, wie van der Waals die Verflüssigung. Auslaender /186/ stellt in seinem Artikel eine Zustandsgleichung vor, mit der sich die Dichten von Flüssigkeiten und Festkörpern in der Umgebung der Schmelzpunkte voraussagen lassen. Auch Seibold /187/ bezieht in seine Zustandsgleichung die feste Phase mit ein. Er verwendet jedoch unterschiedliche Parameter für die feste Phase einerseits, und die flüssige und gasförmige Phase andererseits. Die am weitesten entwickelte Zustandsgleichung stammt von Wenzel /188/. Er kann mit einem geschlossenen Ausdruck die feste, flüssige und gasförmige Phase beschreiben und ihm gelingt die Einbeziehung binärer Schmelzgleichgewichte.

9.1.2 Binäre Systeme

Entlang der Phasengleichgewichtskurve eines binären Systems gilt folgende Beziehung (siehe z.B. Bittrich /189/):

$$(\bar{S}_i' - \bar{S}_i'') dT + (\bar{V}_i'' - \bar{V}_i') dp = RT d \ln \frac{a_i'}{a_i''} \quad (9.5)$$

Hier kennzeichnen die Indizes ' und '' die beiden Phasen, Index i steht für Komponente i, die Parameter $\bar{S}_i$ repräsentieren die partiellen Entropien, die $\bar{V}_i$ die partiellen Molvolumina. Die Größen a_i sind die Aktivitätskoeffizienten. Je nachdem, ob man isobare ($dp = 0$) oder isotherme Kurven ($dT = 0$) betrachtet, haben sich zwei Möglichkeiten entwickelt, binäre Fest-Flüssig- oder Fest-Gas-Gleichgewichte zu behandeln.

1. Isobare Kurven, d.h. $dp=0$

Die Integration der Gleichung 9.5 liefert eine Formel für die Berechnung von Schmelzgleichgewichten:

$$\ln \frac{a_i'}{a_i''} = - \frac{\overline{\Delta H}_{S,i}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{S,i}} \right) + \frac{\overline{\Delta C}_{P,i}}{R} \left(\ln \frac{T}{T_0} + \frac{T_0}{T} - 1 \right) \quad (9.6)$$

(Hierbei ist $T_{S,i}$ der Schmelzpunkt, $\overline{\Delta H}_{S,i}$ die Differenz der partiellen molaren Enthalpien beider Phasen am Schmelzpunkt des

Reinstoffes; $\overline{\Delta c_{p,1}}$ die Differenz der partiellen spezifischen Warmen.) Diese Gleichung setzt voraus, daß sich die partiellen molaren Enthalpien näherungsweise als lineare Funktion der Temperatur ausdrücken lassen. Nimmt man an, daß der Feststoff rein, d.h. ohne gelöste Fremdmoleküle vorliegt, und vernachlässigt man die Differenz der partiellen spezifischen Warmen, erhält man:

$$\ln \gamma_1 x_1 - \ln a_1 = - \frac{\overline{\Delta H_{S,1}}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{S,1}} \right) \quad (4.7)$$

Diese Gleichung ermöglicht die Berechnung der Schmelzpunktniedrigung T , bzw. der Löslichkeit x_1 einer festen Komponente 1 in einer Flüssigkeit oder einem Gas. Der Parameter γ_1 ist der zur i-ten Komponente gehörige Aktivitätskoeffizient.

Preston et al. /190,191/ wenden diese Gleichung für die Berechnung von Fest-Flüssig-Gleichgewichten in Kohlenwasserstoff- und Inertgassystemen an. Die Aktivitätskoeffizienten drücken sie mit Hilfe einer modifizierten Scatchard-Hildebrand-Gleichung /192/ aus. Sie erhalten zufriedenstellende Ergebnisse. Abweichungen zwischen ihren Rechnungen und Meßergebnissen erhalten Preston et al. besonders in der Gegend der kritischen Temperatur des Lösungsmittels.

Neben der Scatchard-Hildebrand-Gleichung wird das Wilson-Verfahren von einer Reihe weiterer Autoren zur Berechnung der Aktivitätskoeffizienten herangezogen. Jensen und Kurata /193/ können mit gutem Erfolg die Löslichkeit von CO_2 in leichten Kohlenwasserstoffen darstellen. Die Fest-Flüssig-Gleichgewichte zwischen einigen halogenierten Aromaten wurden von Hoshino et al. /194/ beschrieben. Die Berechnung einfacher ternärer Salzschnmelzen gelingt Morimi und Nakanishi /195/.

Gmehling et al. /196/ verwenden die Gruppenbeitragsmethode UNIFAC zur Beschreibung einer Vielzahl von organischen Schmelzgleichgewichten.

Auch mit Zustandsgleichungen wurden die Aktivitätskoeffizienten der Flüssigkeit bestimmt. Mateo und Kurata /197/, bzw. Soave /198/ können die Löslichkeiten von Feststoffen in leichten Kohlenwasserstoffen zufriedenstellend darstellen. MacKay und Paulaitis /199/ gelingt es, die Löslichkeiten schwerer Kohlenwasserstoffe in Kohlendioxid und Ethylen zu beschreiben. Masuoka et al. /200/ berechnen jeweils die Löslichkeiten von Kohlendioxid, Schwefelwasserstoff und schweren Kohlenwasserstoffen in leichten Kohlenwasserstoffen.

2. Isotherme Kurven, d.h. $dT = 0$

Mit $dT = 0$ wird Gleichung 9.5 zu:

$$d \ln \frac{a_i'}{a_i''} = - \frac{\bar{V}_i' - \bar{V}_i''}{RT} dp \quad (9.8)$$

Sie kann unter der Annahme, daß der Feststoff i rein vorliegt, umgeformt werden zu :

$$d \ln \frac{f_{i,mix}}{f_{i,pur}} = - \frac{\bar{V}_i' - V_{pur}}{RT} dp \quad (9.9)$$

(Hierbei ist $f_{i,pur}$ die Fugazität des reinen Feststoffes, $f_{i,mix}$ ist die Fugazität des Feststoffes in der Mischung, V_{pur} ist das Volumen des Festkörpers.) Gleichung 9.9 ist wieder durch Integration über die partiellen Molvolumen $\bar{V}_i'$ lösbar, wobei die Bestimmung der Fugazitäten des reinen Feststoffes $f_{i,pur}$ durch Integration über das Molvolumen des Festkörpers erfolgt. Zur Integration werden Zustandsgleichungen verwendet.

Die hier erschienenen Arbeiten beschränken sich mit Ausnahme derjenigen von Deiters und Swaid /201/ auf die Löslichkeitsberechnung von schweren Kohlenwasserstoffen in überkritischen CO_2 , Ethylen und Ethan. Die Zustandsgleichungen nach Peng-Robinson /202-204/, bzw. nach Carnahan-Starling /205,206/ und andere /205/ werden angewendet. In allen Arbeiten ist die Darstellung der experimentellen Ergebnisse relativ gut, allerdings sind bei allen Autoren vergleichbare systematische Abweichungen insbesondere im überkritischen Bereich zu erkennen. Deiters und Swaid /201/ dehnen ihre Untersuchungen auf die Behandlung anderer binärer Systeme wie Edelmischungen aus und können mit einer eigenen Zustandsgleichung mit zwei binären Parametern die experimentellen Daten sehr gut beschreiben.

9.2 Berechnung von Zustandsdiagrammen von Reinstoffen durch Assoziationsmodelle

9.2.1 Einleitung

Berechnet man bei einer vorgegebenen Temperatur die Dampfdrucke für reine Stoffe, für die ein Assoziationsmodell vorliegt, muß die Lösung nicht mehr eindeutig sein. Insbesondere dann, wenn große Oligomere (> Dekamere) zugelassen werden, können sich

auch zwei Lösungen einstellen. Diese Lösungen unterscheiden sich durch die Häufigkeitsverteilung der einzelnen Oligomere in der kondensierten Phase. In einem Fall überwiegen die Oligomere geringer Größe, hohe Assoziate sind oft nur in Spuren vorhanden; im anderen Fall dominieren große Oligomere. Die Gasphase setzt sich dagegen in allen Fällen überwiegend aus Monomeren zusammen. Außerdem sind die zu den beiden Lösungen gehörigen Dampfdrucke im allgemeinen verschieden.

Die unterschiedliche Zusammensetzung der kondensierten Phase legt es nahe, die Lösung mit dem geringeren Anteil von hohen Oligomeren in der dichten Phase als flüssige, die andere als feste Phase zu interpretieren (s. Abb 9.1). Dadurch ergibt sich die Möglichkeit, bei der Berechnung von Phasengleichgewichten die feste Phase mit einzubeziehen.

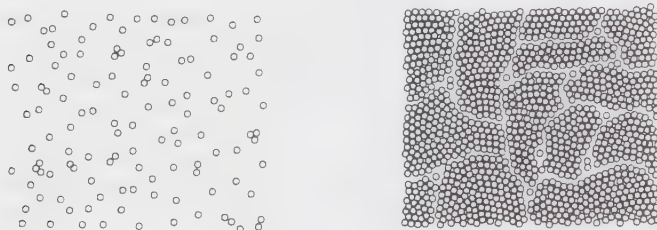


Abb. 9.1: Bildung der festen Phase (rechts) aus der flüssigen Phase (links) durch Zusammenschluß von Monomeren und kleinen Assoziaten zu großen Molekulgruppen

Die beiden Lösungen stellen nach dieser Interpretation Punkte der Dampfdruckkurve (Gas-Flüssig-Gleichgewicht) bzw. der Sublimationsdruckkurve (Gas-Fest-Gleichgewicht) dar. Diejenige Temperatur, bei der die Gleichgewichtsdrucke beider Lösungen des Gleichungssystems identisch sind, sich also alle drei Phasen im Gleichgewicht befinden, repräsentiert demnach die Tripelpunkttemperatur.

Um die Interpretation auf ihre Gültigkeit zu prüfen, wurde für eine Reihe von Substanzen zusätzlich zu dem Flüssigkeitsmodell ein sehr hohes Assoziat (= Feststoffoligomer) zugelassen und dessen Parameter so gewählt, daß sich für irgendeine Temperatur

ein Schnittpunkt zwischen Sublimations- und Dampfdruckkurve ergab. Anschließend wurden die Parameter T_C , p_C , ω , ΔH und ΔS dieses Assoziats mit Hilfe eines Simplexalgorithmus so bestimmt, daß experimentelle und berechnete Tripelpunktsdaten übereinstimmten. Als Tripelpunktsdaten wurden Tripelpunktstemperatur T_t , Schmelzwärme ΔH_{LS} am Tripelpunkt und die Volumendifferenz ΔV_{LS} zwischen fester und flüssiger Phase am Tripelpunkt verwendet. Schließlich wurden mit dem resultierenden Gesamtmodell das Zustandsdiagramm der Substanz berechnet und mit experimentellen Ergebnissen verglichen.

Zur Ermittlung der Bestimmungsgrößen T_C , p_C , ω , ΔH und ΔS wurde das Programm MOBEST verwendet. Dazu mußte MOBEST um ein Programmteil erweitert werden, das die Berechnung des Schnittpunktes zwischen Sublimations- und Dampfdruckkurve, der Volumendifferenz ΔV_{LS} und der Schmelzwärme ΔH_{LS} ermöglichte. Andere Routinen, nämlich der Simplexalgorithmus, die Einlese- und Steuerrouinen und die Programme zur Berechnung des physikalischen und chemischen Gleichgewichtes konnten dagegen für die Parameterbestimmung übernommen werden.

Das Auffinden von geeigneten Startwerten für die Parameter des Feststoffoligomers vor dem Start des Simplexverfahrens, die Auswahl der Startkonzentrationen für die Zusammensetzungen der kondensierten Phasen, das Vorgehen bei der Bestimmung der Zielfunktion für den Simplexalgorithmus und das Vorgehen bei der Berechnung des Zustandsdiagramms wird in Anhang F erläutert.

9.2.2 Vorstellung der Ergebnisse

9.2.2,1 Inerte Substanzen

Für sechs inerte Substanzen wurden Assoziationsmodelle bestehend aus einem Monomer und einem relativ großen Oligomer erstellt. Letzteres setzte sich aus $N=15$ bis $N=40$ Monomeren zusammen.

Die Anpassung der Parameter des Feststoffoligomers an die Tripelpunktsdaten liefert keine eindeutigen Werte, da fünf anzupassenden Größen (T_C , p_C , ω , ΔH und ΔS) drei experimentelle Daten (ΔV_{SL} , T_t und ΔH_{SL}) gegenüberstehen. An verschiedenen Substanzen (Naphtalin, CO_2 , Benzol, Wasser) wurde deshalb die Abhängigkeit des Verlaufs des Zustandsdiagramms und einer Reihe weiterer Eigenschaften des Modells von den Parametern des Feststoffoligomers untersucht. Es stellte sich heraus, daß Sublimations- und Schmelzdruckkurve nur gering von der Auswahl der Parameter abhängen, solange der Assoziationsgrad am Tripelpunkt in der festen Phase einen mittleren Wert beibehält, also z.B. im Falle eines 1-40 Modells zwischen 5 und 35 liegt.

Stärker abhängig von der Auswahl der Parameter ist dagegen die Volumendifferenz zwischen der festen und der flüssigen Phase entlang der Schmelzdruckkurve, die Ausdehnung der metastabilen Bereiche und die Löslichkeit der Monomere in der festen Phase. Dabei sind metastabile Bereiche solche Bereiche, in denen zwei Lösungen existieren.

Überhaupt keinen Einfluß haben die Parameter des Feststoffoligomers auf den Verlauf der Siedelinie, da sich die Feststoffoligomere nur in äußerst geringer Konzentration in der Flüssigkeit lösen.

An CO_2 wurde der Einfluß der Monomerzahl N des Feststoffoligomers auf die Phasengleichgewichte überprüft. Das Assoziat wurde schrittweise von einem 12-mer zu einem 25-mer vergrößert. Es zeigte sich, daß bei jedem Schritt die Veränderungen umso geringer waren, je größer das Oligomer war. Ab dem 20-mer traten kaum noch Veränderungen auf. Dies rechtfertigt nachträglich die Repräsentation der festen Phase durch die im Verhältnis zur Kristallgröße kleinen Feststoffoligomere.

Abbildungen 9.2 bis 9.7 zeigen die Zustandsdiagramme der behandelten Substanzen. Mit der Ausnahme von Methan ergibt sich eine sehr gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment. Man erkennt, daß eine Darstellung über große Temperatur- und insbesondere Druckbereiche möglich ist, obwohl die Anpassung der Parameter allein an Tripelpunktsdaten erfolgt. In Anhang G sind die dazugehörigen Parameter zusammengetragen.

Wurde bei Methan (Abb. 9.5) das 15-mer durch ein höheres Oligomer ersetzt, führte dies ab 130 K zu einem Abknicken der Schmelzdruckkurve "nach oben". Als Erklärung bietet sich eine Eigenschaft der hier verwendeten Zustandsgleichung an, die die Kompressibilität der festen Phase als zu gering voraussagt. Bei Methan liegen die Molvolumina des Festkörpers und der Flüssigkeit sehr nahe beieinander. Bei steigendem Druck können beide Volumina gleich werden. Dies geschieht umso früher, je größer das Feststoffoligomer, je geringer also dessen Kompressibilität ist. Nach der Clausius-Clapeyronschen-Gleichung führen identische Volumina zu einem senkrechten Anstieg der Schmelzdruckkurve.

Die Mängel bei der Darstellung der Kompressibilität durch die Zustandsgleichung sind auch dafür verantwortlich, daß sich die Molvolumina der Flüssigkeit und des Festkörpers für steigende Drucke nicht richtig beschreiben lassen. Jedoch ist die Wiedergabe der Volumendifferenz zwischen beiden Phasen möglich. Dies ist aus Abb. 9.8 am Beispiel des Benzols zu erkennen.

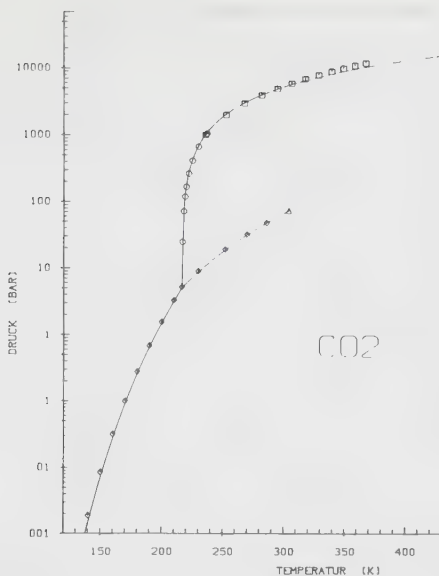


Abb. 9.2: Zustandsdiagramm von Kohlendioxid berechnet nach Einführung eines 25-mers. Experimentelle Daten: $\diamond$, $\square$ Angus /207/, $\odot$ Cramer /208/, $\triangle$ Ambrose /66/

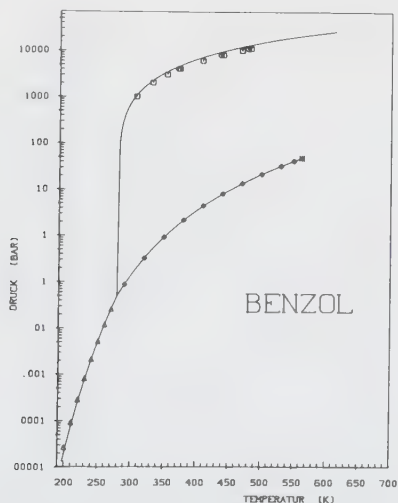


Abb. 9.3: Zustandsdiagramm von Benzol berechnet nach Einführung eines 40-mers. Experimentelle Daten: $\odot$ Bridgman /209/, $\square$ Landolt und Bornstein /210/, $\triangle$ Dykyj /93/, $\diamond$ Vargaftik /211/, $*$ Ambrose /66/

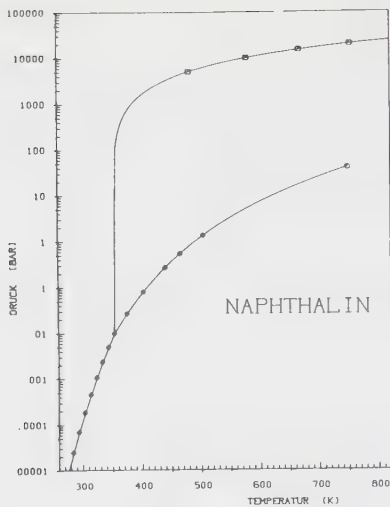


Abb. 9.4: Zustandsdiagramm von Naphthalin berechnet nach Einführung eines 25-mers. Experimentelle Daten: $\square$ Akella und Kennedy /212/, $\diamond$ Dykyj /93/, $\odot$ Ambrose /66/

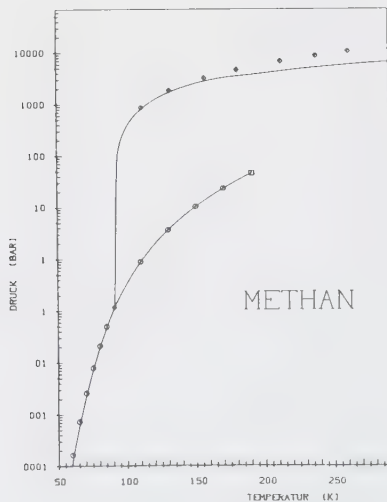


Abb. 9.5: Zustandsdiagramm von Methan berechnet nach Einführung eines 15-mers. Experimentelle Daten: $\diamond$ Cheng et al. /213/, $\odot$ Din /214/, $\square$ Ambrose /66/

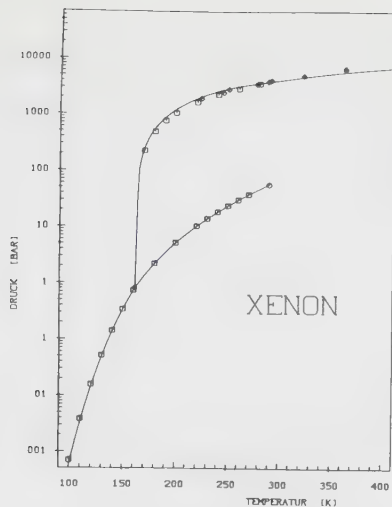


Abb. 9.6: Zustandsdiagramm von Xenon berechnet nach Einführung eines 40-mers. Experimentelle Daten: $\square$ Crawford /215/, $\diamond$ Lahr und Eversole /216/, $\odot$ Ambrose /66/

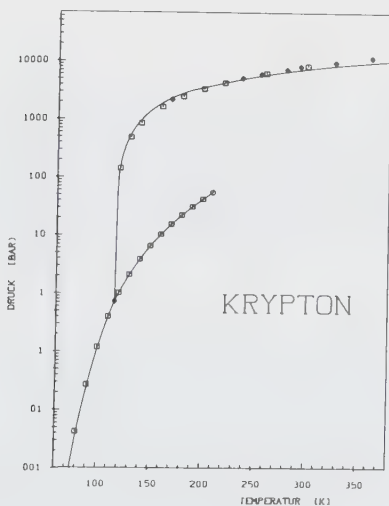


Abb. 9.7: Zustandsdiagramm von Krypton berechnet nach Einführung eines 40-mers. Experimentelle Daten: $\square$ Crawford /215/, $\diamond$ Lahr und Eversole /216/, $\odot$ Ambrose /66/

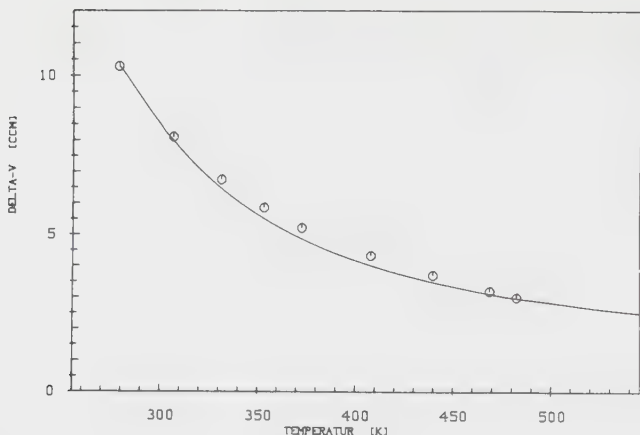


Abb. 9.8: Berechnete Volumendifferenz zwischen festem und flüssigem Benzol entlang der Schmelzdruckkurve. Experimentelle Daten aus Landoldt und Bornstein /210/

Einen interessanten Aspekt stellt die Möglichkeit dar, mit dem verwendeten Verfahren kritische Punkte der Schmelzdruckkurve zu erzeugen. Interessant ist dies deshalb, weil die Existenz solcher Punkte bis jetzt kontrovers diskutiert wird. Sie werden von verschiedenen Autoren vermutet /217-220/, konnten jedoch bis jetzt noch nicht experimentell nachgewiesen werden. Andere Autoren /209,221/ bestreiten deren Existenz aus thermodynamischen Gründen.

Für Naphthalin konnte ein Parametersatz gefunden werden, bei dem ein kritischer Punkt auftritt. Dies zeigt Abb. 9.9. Hier ist der Assoziationsgrad der festen und flüssigen Phase entlang der Schmelzdruckkurve gegen die Temperatur aufgetragen. Mit steigender Temperatur nimmt die mittlere Assoziatgröße wegen der zunehmenden Drucke zunächst zu. Bei weiter steigender Temperatur zerfallen die Assoziate wieder, gleichzeitig finden sich vermehrt große Molekülgruppen in der Flüssigkeit. Am kritischen Punkt ist die mittlere Assoziatgröße in beiden Phasen gleich.

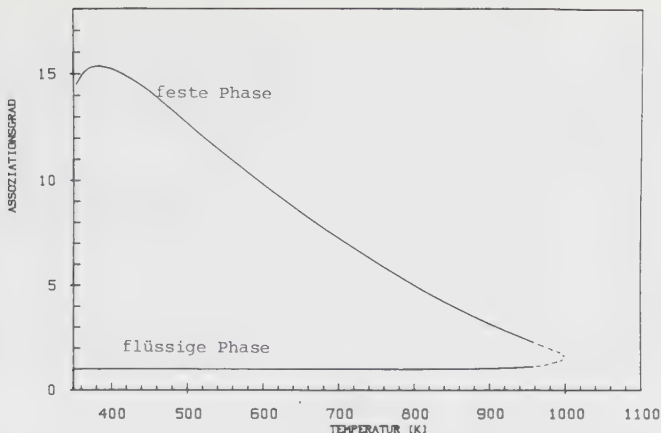


Abb. 9.9: Berechneter Assoziationsgrad (—) von festem und flüssigem Naphthalin entlang der Schmelzdruckkurve für eine bestimmte Parameterwahl für das 25-mer des Naphthalins ($T_C = 2838$ K, $p_C = 6.00$ bar, $\omega = 0.540$, $\Delta H = -1379$ kJ/Mol, $\Delta S = -3.775$ kJ/Mol/K). Für steigende Temperaturen gleichen sich die Assoziationsgrade der festen und der flüssigen Phase an. Getrichelt eingezeichnet ist der abgeschätzte weitere Verlauf des Assoziationsgrades über 960 K.

9.2.2.2 Selbstassoziierende Substanzen

Aus der Gruppe dieser Substanzen wurden stellvertretend Natrium und Wasser untersucht. Bei Wasser lag für die Flüssig- und Gasphase bereits ein Assoziationsmodell vor, für Natrium wurde ein Modell neu erstellt. Die feste Phase wurde in beiden Fällen durch Hinzufügen eines weiteren hohen Oligomers einbezogen.

Natrium

Natrium dimerisiert in der Gasphase, deshalb wurde für diese Substanz ein 1-2 Modell eingeführt. Die Bestimmung der Parameter des Monomers und Dimers erfolgte durch Anpassen an Flüssigkeits- und Dampfdrücke, an Dampfdrucke und an die experimentellen gemessenen Dimerkonzentrationen in der Gasphase bei 1150 K. Die experimentellen Daten entstammen der Datensammlung von Vargaftik /211/.

Ein 1-2 Modell wurde verwendet, obwohl bekannt ist, daß ein Monomer-Dimer-Gleichgewicht für die Flüssigkeit unrealistisch ist. Im flüssigen Natrium liegt nach wie vor eine metallische

Bindung mit teilgefüllten Bändern und freien Elektronen vor (erkennbar am metallischen Glanz und an der elektrischen Leitfähigkeit der Flüssigkeit). Für die Darstellung der Reinstoffdaten spielt diese Vereinfachung jedoch keine Rolle.

Das resultierende Modell beschreibt die experimentellen Dampfdrucke /211/ zwischen 371 K und 1450 K mit einem maximalen Fehler von 0,6 %; zwischen 1600 K und 2125 K beträgt die maximale Abweichung zu den experimentellen Werten /211/ 2,8 %. Gemessene Flüssigkeits- und Dampfdichten werden zwischen 371 K und 1450 K mit einem maximalen Fehler von 3 % wiedergegeben. Bei höheren Temperaturen lagen keine experimentellen Daten für die Dichten vor. Im Anhang G finden sich die Parameter des 1-2 Natriummodells.

Abb. 9.10 zeigt einen Vergleich zwischen experimentellen und berechneten Dimerkonzentrationen im Natriumdampf. Auch hier stimmen Rechnung und Experiment gut überein.

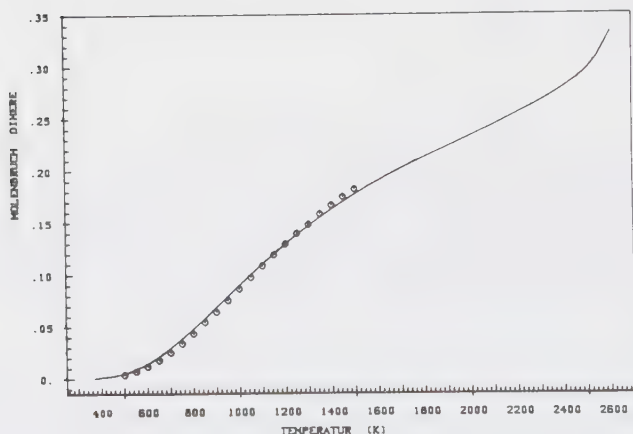


Abb. 9.10: Vergleich berechneter (—) und experimenteller (○) /211/ Dimerkonzentrationen im Natriumdampf

Durch Extrapolation des Assoziationsgrades in der Flüssigkeit und im Dampf ließ sich der kritische Punkt der Dampfdruckkurve von Natrium ermitteln. Eine direkte Berechnung des kritischen Punktes nach der von Moorwood vorgeschlagenen Methode gelang wegen Konvergenzschwierigkeiten nicht. In Tab. 9.1 sind die durch Extrapolation erhaltenen Werte Literaturergebnissen gegenübergestellt. Sie fügen sich problemlos ein.

T_c	p_c	Quelle
[K]	[bar]	
2632 ± 8	383 ± 3	1-2 Modell
2500	370	Vargaftik /211/
2508	256.4	Weast /65/
2803		Grosse /222/
	496	Grosse /223/
2573		Selke und Bonilla /224/

Tabelle 9.1: Vergleich berechneter kritischer Daten von Natrium mit Literaturwerten.

Um die feste Phase mit einbeziehen zu können, wurde ein 30-mer eingeführt. Die Tatsache, daß im Unterschied zu den inerten Substanzen jetzt zwei Oligomere zur Beschreibung von Flüssigkeit und Gas vorlagen, brachte keine neuen Schwierigkeiten bei der Bestimmung des Zustandsdiagramms (s. Abb. 9.11). Im Anhang G sind Tripelpunktsdaten und Modellparameter aufgelistet. Experimentelle Daten können mit diesem Modell über 2200 K und über einem Druckbereich von 14 Zehnerpotenzen wiedergegeben werden.

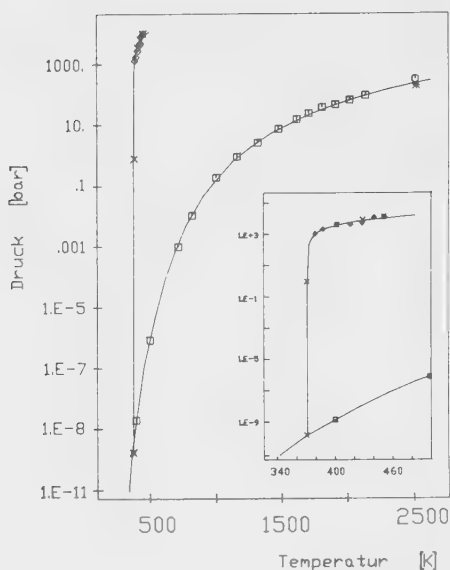


Abb. 9.11: Zustandsdiagramm für Natrium berechnet nach Verwendung eines 1-2 Modells für die Flüssigkeit und nach Einführung eines 30-mers zur Darstellung der festen Phase. Experimentelle Daten: X Bridgman /209/, ◇ Tammann /225/, * Weast /65/, □, ○ Vargaftik /211/

Wasser

Wasser weist neben der nach links geneigten Schmelzdruckkurve als Besonderheit das Auftreten mehrerer fester Phasen auf. Hier wurde nur versucht, exemplarisch die Eis I-Wasser- und Eis III-Wasser-Phasengrenzlinie darzustellen. Beide Eismodifikationen treten im unteren Druckbereich zwischen 0 und 3500 bar auf. Sie wurden beide durch Ergänzung des Assoziationsmodells der Flüssigkeit durch jeweils ein 40-mer beschrieben. Für die Flüssigkeit wurde das 1-4-14 Modell verwendet, das bereits zur Beschreibung von Wasserreinstoffdaten und Mischungen eingeführt worden war. Das Gesamtsystem wird also durch ein 1-4-14-40-40 Modell dargestellt.

Die Bestimmung der Parameter beider 40-mere erfolgte folgendermaßen:

- 1) Die Parameter des Eis-I-Oligomers wurde durch Anpassung an den Tripelpunkt von Wasser unter Weglassung des zweiten Feststoffoligomers ermittelt. Die nach links geneigte Schmelzdruckkurve des Eis-I-Wasser-Systems konnte so reproduziert werden.
- 2) Durch Verlängerung der Phasengrenzlinie Eis III-Wasser auf die ebenfalls verlängerte Dampfdruckkurve wurde zunächst ein fiktiver Tripelpunkt erzeugt. Er lag bei 234 K. Durch Extrapolation der bekannten Volumenänderungen /226/ zwischen Eis-III und flüssigem Wasser und Anwendung der Clausius-Clapeyronschen Gleichung ließen sich die fehlenden Daten des fiktiven Tripelpunkts zu $\Delta V_{LS} = 2.2 \text{ cm}^3/\text{mol}$ und $\Delta H_{SL} = 5.4 \text{ kJ/Mol}$ abschätzen.
- 3) Durch Anpassung der Parameter des zweiten 40-mers an diesen Tripelpunkt gelang es unter Weglassung des Eis I-Tetradekamers, eine Schmelzkurve zu erzeugen, die bereits ungefähr den Phasenubergang Eis III-Wasser im oberen Druckbereich beschrieb. Startwerte für das zweite Feststoffoligomer waren damit bestimmt.
- 4) Beide 40-mere wurden jetzt zugelassen. Die Bestimmungsgrößen des zweiten 40-mers wurden durch direktes Anpassen an die Phasengrenzlinie Eis III-Wasser optimiert. Zur Anpassung wurden zwei Schmelzdruckpunkte (bei -22°C und -17°C) /226/ und eine Volumendifferenz (bei -22°C) /226/ verwendet.

Die Einführung dieses zweiten 40-mers veränderte nur geringfügig den Verlauf der Eis I-Wasser-Grenzlinie (in Richtung einer besseren Darstellung der experimentellen Punkte). Die Sublimationskurve wird durch das zweite Feststoffoligomer überhaupt nicht beeinflusst, da die Konzentrationen des Eis III-Feststoffoligomers in diesem Druckbereich verschwindend klein sind.

Bei der Berechnung der Schmelzdruckkurven geht man vom Tripelpunkt aus und erhöht schrittweise den Druck. Die 40-mere des Eis III spielen zunächst nur eine geringe Rolle für den Verlauf des Phasengleichgewichtes. Ab 2500 bar kommt es zu einer schlagartigen Zunahme der Konzentrationen der Eis-III-Oligomere und die Schmelztemperatur erhöht sich auf 253 K. Von diesem Punkt aus läßt sich die Eis III-Wasser Schmelzdruckkurve für steigende und fallende Drucke verfolgen. Unter 1500 bar stellen sich wieder Lösungen des Eis I-Wasser-Gleichgewichts ein.

In Abb. 9.12 ist das Zustandsdiagramm von Wasser wiedergegeben. Abb. 9.13 und Abb. 9.14 zeigen die Volumenänderungen entlang den Schmelzdruckkurven. Die Parameter beider 40-mere finden sich im Anhang G.

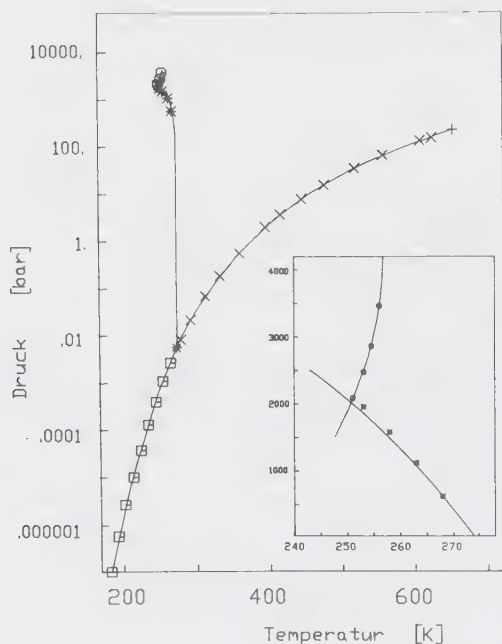


Abb. 9.12: Zustandsdiagramm für Wasser unter Berücksichtigung der Eis I- und Eis III - Modifikation nach Einführung eines 1-4-14-40-40 Modells für das Gesamtsystem. Experimentelle Daten: $\square$ Weast /65/, $+$ Ambrose /66/, $*$ $\odot$ Bridgman /226/

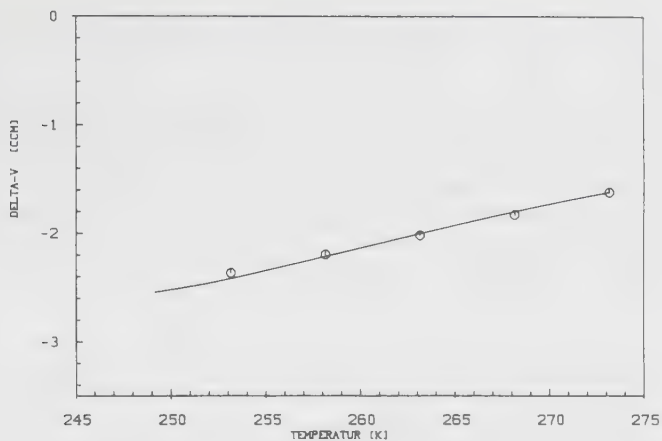


Abb. 9.13: Berechnete Volumendifferenz entlang der Schmelzdruckkurve zwischen Eis I und flüssigem Wasser. Experimentelle Daten nach Bridgman /226/

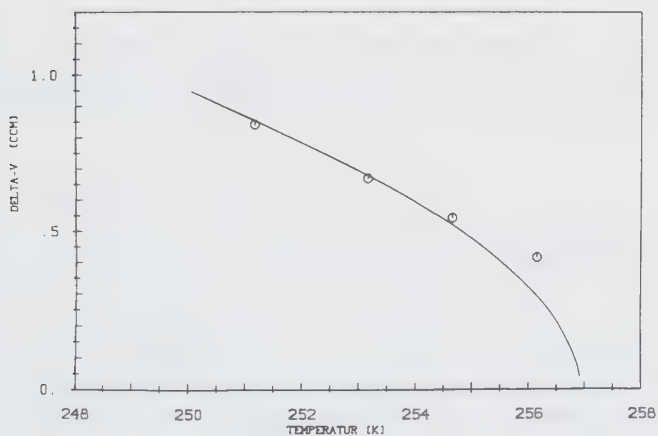


Abb. 9.14: Berechnete Volumendifferenz entlang der Schmelzdruckkurve zwischen Eis III und flüssigem Wasser. Experimentelle Daten nach Bridgman /226/

9.3 Die Behandlung von binären Systemen bei Vorhandensein einer festen Phase

Mit der Möglichkeit Fest-Flüssig-Gas-Gleichgewichtsrechnungen auch in Mehrkomponentensystemen durchzuführen, gewinnt das hier vorgestellte Verfahren an Bedeutung für die technische Anwendung. Deshalb wurden Löslichkeitsrechnungen von Festkörpern in Flüssigkeiten (= Schmelzgleichgewichte) und Löslichkeitsrechnungen von Festkörpern in überkritischen Gasen durchgeführt. Gewählt wurden die Systeme o-Xylol - p-Xylol, ferner Naphthalin-Ethan und Naphthalin-Kohlendioxid.

9.3.1 Das Schmelzgleichgewicht zwischen o-Xylol und p-Xylol

Zur Darstellung des Schmelzgleichgewichtes zwischen o-Xylol und p-Xylol wurden zunächst Reinstoffmodelle für beide Stoffe aufgestellt (siehe Anhang G). Die Mischung konnte dann durch Zulassung aller vier Teilchenarten (Monomere und 40-mere von o-Xylol und p-Xylol) beschrieben werden. Die Berechnung des Phasengleichgewichtes wird ausgehend von reinem p-Xylol durch schrittweises Erhöhen der o-Xylol-Konzentrationen in der Flüssigkeit durchgeführt. Bei kleinen und mittleren o-Xylol-Konzentrationen lösen sich zunächst nur wenige Monomere und insbesondere wenig 40-mere des o-Xylols in der festen Phase von p-Xylol (Abb. 9.15). Die Schmelztemperatur fällt. Am eutektischen Punkt der Mischung nehmen in der festen Phase die Konzentrationen der Monomere und Tetradekamere des o-Xylols sprunghaft zu, und die Konzentrationen der Monomere und vor allem der 40-mere von p-Xylol nehmen in der festen Phase sehr kleine Werte an. Die Schmelztemperatur steigt wieder an. Die Rechnung endet, wenn in der Flüssigkeit nur noch reines o-Xylol vorliegt.

Zwischen allen Oligomeren wurden die binären Wechselwirkungsparameter θ_{ij} gleich Null gesetzt. Eine Untersuchung zeigte, daß nur der physikalische Wechselwirkungsparameter θ_{12} zwischen beiden Monomeren den Verlauf der Schmelzkurven beeinflusst. Der Wert $\theta_{12}=0$ ist identisch mit dem Wert des physikalischen Wechselwirkungsparameters, der auch zur Beschreibung der Gas-Flüssig-Gleichgewichte notwendig ist. Die anderen drei θ -Werte verändern praktisch nur die Zusammensetzung der festen Phasen. Sie haben auf die Höhe der Schmelzpunktserniedrigung einen vernachlässigbar kleinen Einfluß.

Die Zusammensetzung der festen Phasen wird ganz wesentlich durch den Assoziationsgrad der reinen Feststoffe bestimmt. Ein kleiner Assoziationsgrad führt zu einer guten Löslichkeit von allen in der Flüssigkeit enthaltenen Monomeren in der festen Phase; ein

hoher Assoziationsgrad erniedrigt deren Löslichkeit. Dadurch ergibt sich neben der Variation der Θ -Werte eine zusätzliche Möglichkeit, die Zusammensetzung der festen Phase zu beeinflussen. Damit können mit dem hier vorgeschlagenen Verfahren zur Berechnung von Fest-Flüssig-Gas-Gleichgewichten im Gegensatz zu den anderen Methoden, die die feste Phase als rein annehmen, auch solche, hier nicht betrachtete Phasengleichgewichte berechnet werden, in denen eine Lösung von Fremdstoffen in der festen Phase auftritt.

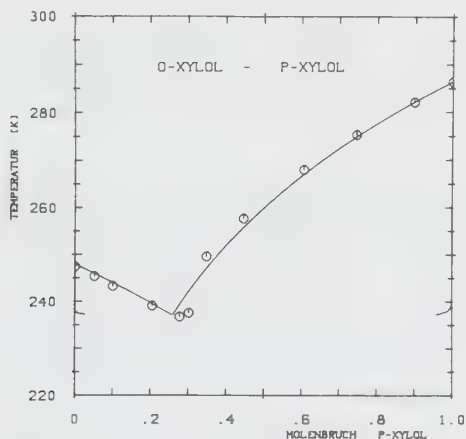


Abb. 9.15: Schmelzgleichgewicht im System o-Xylol - p-Xylol nach Einführung von Feststoffmodellen für o-Xylol und p-Xylol. Alle physikalischen Wechselwirkungsparameter wurden gleich Null gesetzt. Experimentelle Daten nach Nakatsuchi /227/

9.3.2 Die Löslichkeit von Naphthalin in überkritischen Gasen

Zur Berechnung der Phasengleichgewichte wurde das Assoziationsmodell 1-40 für Naphthalin verwendet. Für CO_2 und Ethan wurden nur Monomere zugelassen, da diese Substanzen im betrachteten Phasengleichgewicht nicht als Feststoffe auftreten. Entsprechend den Kombinationsmöglichkeiten Monomer(Naphthalin)-Gasmolekül und Tetradekamer(Naphthalin)-Gasmolekül mußten zwei binäre Wechselwirkungsparameter θ_{12} und θ_{13} eingeführt werden. Dabei zeigte es sich, daß man mit diesen Parametern vergleichbar wie im System o-Xylol - p-Xylol nahezu unabhängig voneinander die Löslichkeit des Gases in festem Naphthalin, bzw. die Löslichkeit von Naphthalin im Gas einstellen kann.

Abb. 9.16 und 9.17 zeigen die Ergebnisse für die Systeme Naphthalin- CO_2 bzw. Naphthalin-Ethan bei 35°C in denen die Löslichkeit von festem Naphthalin in den beiden Gasen dargestellt ist. Aus den Kurven läßt sich erkennen, daß der qualitative Verlauf der Ergebnisse gut wiedergegeben wird. Es bleiben jedoch systematische Abweichungen, die sich auch durch Verwendung anderer Naphthalinmodelle nicht verbessern ließen.

Es ist anzunehmen, daß die Abweichungen auf zwei Ursachen zurückzuführen sind:

- 1) Auf Fehler bei der Beschreibung der Dichte der fluiden Phase in der Gegend des kritischen Punktes
- 2) Auf Schwierigkeiten, die mit den Mischungsregeln zusammenhängen

Zu Punkt 1) Die Dichte von CO_2 und anderer Gasen wird im knapp überkritischen Bereich mit der hier verwendeten Zustandsgleichung um ca. 10% falsch wiedergegeben. Der Fehler hängt stark vom Druck ab. Beachtet man, daß die Löslichkeit x von Feststoffen in überkritischen Gasen wesentlich von der Dichte ρ des Gases beeinflusst wird (Chrastil /228/ gibt die empirisch gefundene Formel $x \sim \rho^{3.4}$ für die Löslichkeit x von Naphthalin in CO_2 an), erkennt man die Bedeutung einer guten Volumenbeschreibung für die Löslichkeitsberechnungen.

Zu Punkt 2) Der Einfluß der Mischungsregeln wird deutlicher, wenn man beachtet, daß die Naphthalin- und CO_2 - wie auch die Naphthalin- und Ethanmoleküle hinsichtlich ihrer Größe sehr verschiedenen sind. Für solche Systeme ist die Mischungsregel für a nur bedingt geeignet (s. Kapitel 6.3). Mackay et al. /199/ und Johnston et al. /205,206/ kommen in ihren Arbeiten zu ähnlichen Ergebnissen. Johnston und Eckert /205/ meinen zusätzlich, daß die große Kompressibilität des Gases am kritischen Punkt zu Fluktuationen und Clusterbildungen führt, die eine Korrektur der relativ einfachen Zustandsgleichungen und Mischungsregeln erforderlich macht.

Beide Punkte hängen mit der hier verwendeten Rechenmethode zusammen. Es ist deshalb nicht verwunderlich, daß alle Autoren /202-206/, die vergleichbare Systeme mit vergleichbaren Zustandsgleichungen berechnen, ähnliche Abweichungen erhalten.

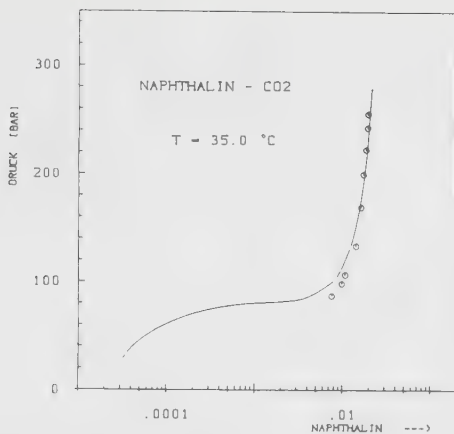


Abb. 9.16: Löslichkeit von festem Naphthalin in überkritischem CO₂. $\theta_{12} = 0.1065$. Experimentelle Daten nach McHugh und Paulaitis /229/

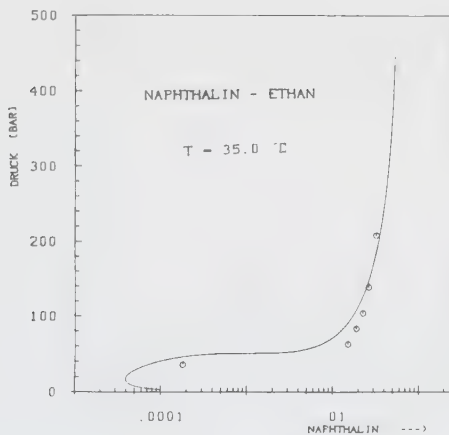


Abb. 9.17: Löslichkeit von festem Naphthalin in überkritischem Ethan. $\theta_{12} = 0.0350$. Experimentelle Daten nach Johnston et al. /206/

Neben Isothermen wurden SLG-Kurven gerechnet. Die SLG-Kurve stellt die Menge aller Punkte dar, bei denen in einem binären System die feste, flüssige und gasförmige Phase miteinander im Gleichgewicht stehen. In diesen Kurven wird die Höhe der Schmelzpunktserniedrigung einer Substanz beim Aufdrücken eines Gases angegeben. Umgekehrt läßt sich aus diesen Kurven ablesen, ab welchem Druck (bzw. Temperatur) eine Substanz als Feststoff ausfällt. Das Vorgehen zur Berechnung dieser Kurven wird im Anhang H beschrieben.

Für die Rechnungen mußten die binären Wechselwirkungsparameter θ_{12} und θ_{13} festgelegt werden. Für θ_{12} wurde der gleiche Wert wie für die Isothermen der Abb. 9.16 und 9.17 verwendet. Die Größe θ_{13} wurde an die experimentellen Daten angepaßt.

Abbildungen 9.18 und 9.19 zeigen die Ergebnisse. Man erkennt, daß der Verlauf der experimentellen Punkte gut wiedergegeben wird. Wie bei dem untersuchten Schmelzgleichgewicht des vorausgegangenen Kapitels, hängt die Löslichkeit des Gases im Feststoff wesentlich vom Assoziationsgrad des verwendeten Modells für Naphthalin ab.

Vergleichbare Rechnungen für SLG-Kurven finden sich bei Hoshino et al. /194/. Mit dem Wilsonverfahren werden hier die Systeme Chlorbenzol-Cyclohexan und Chlorbenzol-Benzol behandelt. Eine gleichzeitige Darstellung der SLG-Linie und der Zusammensetzung der Gasphase gelingt den Autoren jedoch nicht.

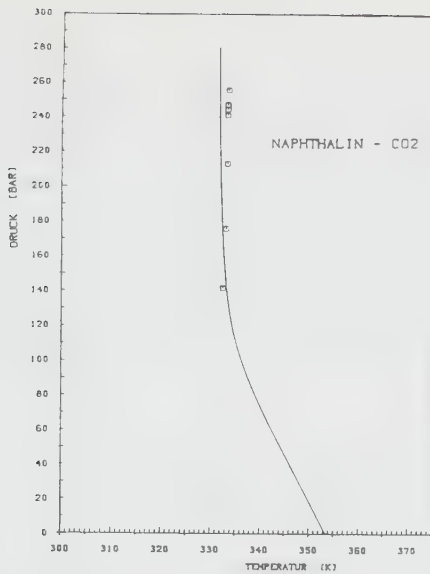


Abb. 9.18: SLG-Linie des Systems Naphthalin - CO₂. $\theta_{12} = 0.1065$, $\theta_{13} = 0.1900$. Experimentelle Daten nach McHugh und Yogan /230/

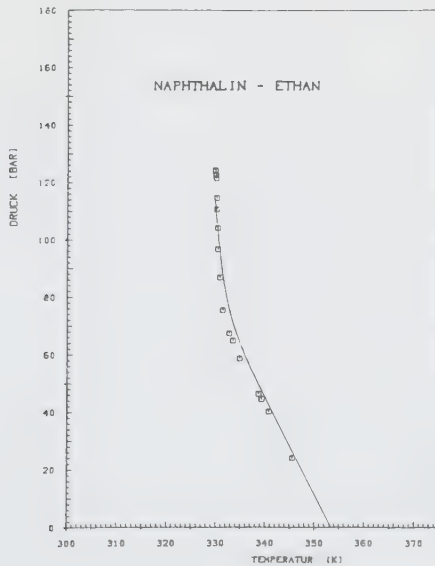


Abb. 9.19: SLG-Linie des Systems Naphthalin - Ethan. $\theta_{12} = 0.0350$, $\theta_{13} = 0.2000$. Experimentelle Daten nach VanWelle und Diepen /231/

10. Zusammenfassung und Diskussion

Wässrige Phasengleichgewichte

Ausgehend von Arbeiten von Baumgärtner /14/ und Moorwood /15/ wurden wässrige Phasengleichgewichte behandelt. Dazu wurde eine kubische Zustandsgleichung nach Schmidt und Wenzel /9/ unter Einbeziehung der chemischen Theorie verwendet. Chemische Theorie heißt: bei den Reinstoffen und Gemischen wird ein chemisches Gleichgewicht zwischen Assoziaten und ungebundenen Molekülen zugelassen.

Zunächst wurden für Wasser Reinstoffmodelle erstellt, wobei versucht wurde, die Zahl der notwendigen Assoziate möglichst klein zu halten. Die Modellerstellung geschah durch gleichzeitiges Anpassen der Modellparameter an Reinstoff- und an binäre Gas-Flüssig- und Flüssig-Gleichgewichtsdaten von Wasser im Gemisch mit inerten Substanzen.

Zur Darstellung der Phasengleichgewichte von Wasser mit Alkanen und inerten Gasen wurde ein 1-4-14 Modell ausgewählt. Mit einem einzigen binären Parameter (θ -Wert) konnte damit für eine vorgegebene Temperatur die Zusammensetzung aller Phasen beschrieben werden. Durch Einführung einer quadratischen Temperaturabhängigkeit für θ ließen sich die Phasengleichgewichte über Temperaturbereiche bis 240 °C darstellen. Nur für das System Wasser-Butan mußte bei 510 °C die quadratische θ -Wert-Korrelation korrigiert werden. Die Darstellung ist für inerte Gase und leichte und schwere Alkane und Isoalkane gleichermaßen gut. Auch Hochdruckdaten bis 1000 bar konnten beschrieben werden.

Zur Darstellung der Phasengleichgewichte von Wasser mit halbinerten Substanzen wurden die Systeme von Wasser mit fünf halogenierten Kohlenwasserstoffen und drei Ethern untersucht. 1-1 Kreuzdimere, die aus je einem Molekül Wasser und einem Molekül Fremdstoffsubstanz zusammengesetzt sind, mußten eingeführt werden. Die physikalischen Parameter T_c , p_c und ω der Kreuzdimere wurden hier wie auch bei allen anderen betrachteten Systemen, in denen sich Kreuzassoziate bilden, durch Korrelationen aus den Reinstoffeigenschaften von Wasser und seines Mischungspartners vorausgesagt. Die Bildungsentropie der Kreuzdimere konnte innerhalb der Systeme Wasser - halogenierte Kohlenwasserstoffe und Wasser - Ether konstant gehalten werden. Die Bildungsenthalpie der Kreuzdimere

wurde dagegen zusammen mit einem linear von der Temperatur abhängigen Θ -Wert an jedes System einzeln angepaßt. Durch diese Vorgehensweise ließen sich die Flüssig-Flüssig-Gleichgewichte zwischen Wasser und den halbinerten Substanzen gut beschreiben. Auch die Einbeziehung von Gas-Flüssig-Gleichgewichten gelang.

Bei der Behandlung der Phasengleichgewichte von Wasser mit selbstassoziierten Substanzen zeigte es sich, daß das 1-4-14 Modell für die Beschreibung dieser Substanzgruppe nicht mehr beibehalten werden konnte. Insbesondere ergaben sich Schwierigkeiten, als gleichzeitig Flüssig-Flüssig- und Gas-Flüssig-Gleichgewichte dargestellt werden sollten. Deshalb wurde zur Behandlung dieser Systeme ein 1-4 Modell eingeführt, das sich durch besondere Einfachheit auszeichnet. Jedoch kann dieses Modell die Flüssig-Flüssig-Gleichgewichte von Wasser mit schweren Alkanen insbesondere bei Temperaturen unter 30 °C und die Flüssig-Flüssig-Gleichgewichte von Wasser mit einigen halbinerten Substanzen (z.B. Ether) nicht mehr befriedigend wiedergeben. Bei der Betrachtung von Gas-Flüssig-Gleichgewichten ergaben sich dagegen zwischen beiden Modellen nur bei wenigen Systemen Unterschiede (z.B. Wasser-Essigsäure, Wasser-Pyridin) in der Darstellungsgenauigkeit experimenteller Daten.

Die selbstassoziierten Substanzen wurden in zwei Gruppen eingeteilt: schwach selbstassoziierte und stark selbstassoziierte Stoffe. Sie unterscheiden sich durch ihr Mischungsverhalten mit Wasser: Stark selbstassoziierte Stoffe sind mit Wasser bei jeder Temperatur mischbar; schwach selbstassoziierte bilden mit Wasser bei bestimmten Temperaturen Flüssig-Flüssig-Gleichgewichte aus. Bei den schwach selbstassoziierten Substanzen wurde die Möglichkeit untersucht, die wasserigen Phasengleichgewichte dieser Stoffe zum einen unter der Annahme zu beschreiben, daß sie sich halbinert verhalten; zum anderen wurde die Selbstassoziation dieser Stoffe durch Verwendung von Assoziationsmodellen berücksichtigt.

Bei der Behandlung der schwach selbstassoziierten Stoffe als halbinerte Substanzen wurden fünf Substanzen ausgewählt, die in Mischungen mit Wasser einen unteren oder oberen kritischen Löslichkeitpunkt ausbilden. Bei zwei Stoffen war gleichzeitig ein unterer und oberer kritischer Löslichkeitpunkt vorhanden (2,6-Dimethylpyridin, Nikotin). Mit einem linear bzw. quadratisch von der Temperatur abhängigen Θ -Wert und in zwei Fällen durch die Einführung von Kreuzdimeren konnten die Flüssig-Flüssig- und Gas-Flüssig-Gleichgewichte mit identischen binären Parametersätzen

dargestellt werden. Maximal wurden vier binäre Parameter zur Darstellung eines größeren Temperaturbereiches verwendet.

Bei der Beschreibung von Phasengleichgewichten von Wasser mit schwach selbstassoziierten Substanzen, die durch ein Assoziationsmodell repräsentiert wurden, mußten wieder θ -Werte eingeführt werden, die linear von der Temperatur abhängen. Zusätzlich waren Kreuzdimere notwendig. Die gleichzeitige Wiedergabe der Flüssig-Flüssig- und Gas-Flüssig-Gleichgewichte einschließlich deren Temperaturabhängigkeit konnte mit drei binären Parametern vollzogen werden.

Wegen der starken Wechselwirkung zwischen den Molekülen konnte bei der Berechnung der Phasengleichgewichte von Wasser mit stark selbstassoziierten Substanzen auf die θ -Werte verzichtet werden. Dagegen waren höhere Kreuzoligomere als die 1-1 Kreuzdimere zur Beschreibung der Phasengleichgewichte notwendig. Die chemischen Parameter der Kreuzoligomere (ΔH_i und ΔS_i) wurden an maximal zwei experimentelle Datensätze angepaßt, wobei in zwei Fällen (Wasser-Ethanol, Wasser-Methanol) ein von Peschel /16/ vorgeschlagenes Verfahren verwendet werden konnte, das durch Auswertung des Verlaufs der Raoultschen Isothermen eine Reduktion der Parameter gestattet. Durch diese Vorgehensweise konnten mit der Ausnahme des Systems Wasser-Essigsäure die Phasengleichgewichte über weite Druck- und Temperaturbereiche beschrieben werden. Allein die Phasengleichgewichte im System Wasser-Essigsäure ließen sich durch den gleichen Parametersatz nicht über Temperaturbereiche größer als 120 °C darstellen.

In Tabelle 10.1 wird eine Übersicht über alle behandelten Stoffgruppen gegeben. Fünf Gruppen werden unterschieden, wobei Gruppe 3 und Gruppe 4 nur unterschiedliche Möglichkeiten kennzeichnen, Phasengleichgewichte zu rechnen.

Im allgemeinen läßt sich jede Substanz allein durch Betrachtung ihres Mischungsverhaltens mit Wasser in eine der fünf Gruppen einordnen, so daß Kenntnisse über den molekularen Aufbau der Substanzen nicht unbedingt zu Hilfe genommen werden müssen. Viele Stoffe können durch mehr als ein Verfahren behandelt werden, können also in mehrere Gruppen eingeordnet werden. Phenol-Wasser-Phasengleichgewichte können beispielsweise auch ohne Anwendung von θ -Werten, jedoch durch Anpassen zweier Kreuzoligomere (1-1 und 1-2) beschrieben werden.

Stoffgruppe	Inerte	Halbinerte	Schwach Selbstassoziierte ohne mit Verwendung eines Assoz. Modelles	Stark Selbstassoziierte
Behandelte Beispiele	Alkane Inertgase	haloq. KW Ether	Nikotin Butylethylamin Triethylamin Dipropylamin Cyclohexanon 2,6-Dimethyl- pyridin	Azeton Ethanol Methanol Essigsäure Pyridin
Phasengleichgewichts- verhalten mit Wasser Löslichkeit (%) in H ₂ O zwischen 0 und 100 °C Losevermögen (%) für H ₂ O zwischen 0 und 100 °C Zahl der temperatur- unabhängigen binären Parameter Physikalische Wechselwirkungs- parameter notwendig? Welche Kreuzoligomere sind notwendig? ΔS -Werte (J/Mol/T) für Kreuzdimere Darstellbarkeit der FFG mit dem 1-4 Modell Darstellbarkeit der FFG mit dem 1-4-14 Modell Darstellbarkeit der GFG mit dem 1-4 Modell Darstellbarkeit der GFG mit dem 1-4-14 Modell	FFG + GFG 10 ⁻⁸ - 10 ⁻² 10 ⁻⁴ - 2 3 ja keine - schlecht gut gut gut gut	FFG + GFG 10 ⁻⁴ - 4 0.1 - 20 3 ja 1-1 hal. KW: -76.6 Ether: -111.0 schlecht gut zufrieden- stellend gut zufrieden- stellend gut	FFG + GFG 1 - 100 20 - 100 3 ja 1-1 -95.5 gut schlecht gut zufrieden- stellend gut	nur GFG mischbar mischbar 2 - 4 (Essigsäure: 6) nein höhere müssen ange- paßt werden - - gut mit Ausnahmen gut mit Ausnahmen

Tabelle 10.1: Übersichtsdarstellung aller behandelter Stoffgruppen mit ihren Eigenschaften. FFG steht für Flüssig-Flüssig-Gleichgewichte, GFG für Gas-Flüssig-Gleichgewichte.

Auffallend an vielen vermessenen Systemen ist die starke Streuung der experimentellen Daten, so daß nur in wenigen Fällen systematische Abweichungen zwischen Experiment und Theorie erkennbar sind. Offensichtlich sind wasserige Systeme nur schwer genau zu vermessen. Hier erweisen sich die Rechnungen als nützlich, die durch Anpassen an einen oder zwei sorgfältig vermessene Datensätze Voraussagen über große Druck- und Temperaturbereiche machen können.

Mit dem hier vorgestellten Verfahren können binäre Phasengleichgewichte behandelt werden, die anderen Verfahren bisher nicht oder nur mit einer großen Zahl von anzupassenden Parametern zugänglich waren. Dazu gehören die Flüssig-Flüssig-Gleichgewichte von Wasser mit leichten und schweren Alkanen bis zu hohen Drucken, die kombinierte Berechnung von Flüssig-Flüssig- und Gas-Flüssig-Gleichgewichten bei halbinerten und schwach selbstassoziierten Substanzen, und dazu gehört die Beschreibung der Gas-Flüssig-Gleichgewichte bei stark selbstassoziierten Substanzen über weite Druck- und Temperaturbereiche, beginnend bei Temperaturen knapp über dem Schmelzpunkt bis in die Gegend des kritischen Punktes von Wasser.

Unbefriedigend bei der Behandlung wässriger Systeme bleibt die Zweiteilung der Modelle. Mögliche Gründe hierfür wurden bereits in Kapitel 5 und 7 diskutiert. Nachteilig konnte dies besonders für die Beschreibung von bestimmten multikomponenten Flüssig-Flüssig-Gleichgewichten sein, die z.B. Wasser, eine schwach selbstassoziierte und eine halbinerte Substanz enthalten.

Keines der beiden verwendeten Wassermodele kann für sich den Anspruch erheben, die molekulare Struktur von Wasser richtig zu beschreiben. Dies ist schon daran zu erkennen, daß viele Modelle mit unterschiedlicher Anordnung der Assoziations-Reinstoff- und binäre Phasengleichgewichtsdaten von Wasser oft gleich gut wiedergeben können. Es fiel lediglich auf, daß die Bildungsenthalpie ΔH und die Bildungsentropie ΔS pro Wasserstoffbrücke bei allen erstellten Modellen ähnliche Werte einnahmen. Die Zahlen schwankten in relativ engen Grenzen um -25 kJ/Mol für ΔH und -0.090 kJ/Mol/T für ΔS und stimmen zumindest qualitativ mit experimentellen Werten überein: Frurip /232/ bestimmt aus Wärmeleitfähigkeitsmessungen des Wasserdampfes für $\Delta H -15.16 \text{ kJ/Mol}$ und für $\Delta S -0.0784 \text{ kJ/Mol/T}$.

Fest-Flüssig-Gas-Gleichgewichte

Bei der Behandlung der Fest-Flüssig-Gas-Gleichgewichte wurde die Eigenschaft der Assoziationsgleichgewichte ausgenutzt, insbesondere bei Zulassung großer Assoziate (Feststoffoligomere) zwei verschiedene Lösungen des Phasengleichgewichtes zwischen gasförmiger und kondensierter Phase zu liefern. Eine Lösung konnte als Gas-Fest-, die andere als Gas-Flüssig-Gleichgewicht interpretiert werden. Die Parameter des Feststoffoligomers des reinen Stoffes wurden durch Anpassen an die Tripelpunkttemperatur, an die Schmelzwärme am Tripelpunkt und an die Volumendifferenz zwischen fester und flüssiger Phase am Tripelpunkt festgelegt. Die Zustandsdiagramme für sechs inerte und zwei selbstassoziierte Stoffe konnten so berechnet werden, wobei die Darstellung der experimentellen Punkte über maximal 14 Zehnerpotenzen im Druck und 2200 K in der Temperatur gelang (Natrium). Bei Wasser ließen sich durch Einführung von zwei Feststoffoligomeren zwei verschiedene Eismodifikationen (Eis I und Eis III) behandeln. Schwierigkeiten ergaben sich, als Volumendaten für die feste und die flüssige Phase beschrieben werden sollten. Es zeigte sich, daß nur die Volumendifferenz zwischen beiden Phasen dargestellt werden kann. Die absoluten Werte lassen sich dagegen nicht richtig wiedergeben. Der Grund liegt in der verwendeten Zustandsgleichung, die die Kompressibilität der kondensierten Phase nicht richtig beschreiben kann.

Das Verfahren wurde auf binäre Systeme erweitert. Dazu wurden unterschiedliche Typen von Gleichgewichten untersucht: Schmelzgleichgewichte (= Fest-Flüssig-Gleichgewichte) am Beispiel des Systems o-Xylol - p-Xylol, Löslichkeitsrechnungen von Naphthalin in überkritischen Gasen und die Bestimmung der Schmelzpunkterniedrigung von binären Systemen bei Aufdrucken eines Gases (SLG-Kurve). In allen drei Fällen ließen sich die experimentellen Daten darstellen, wobei im Falle des Schmelzgleichgewichts und der Löslichkeitsrechnung ein und bei der Berechnung der SLG-Kurven zwei binäre Parameter eingeführt werden mußten.

Gegenüber anderen Verfahren hat die hier verwendete Methode zur Berechnung von Fest-Flüssig-Gas-Gleichgewichten in Mehrstoffsystemen den Vorteil, die Löslichkeit eines Fremdstoffes in der festen Phase zu berücksichtigen. Zusätzlich bietet sich die hier nicht behandelte Einbeziehung von Mischkristallen durch Einführung von Feststoffoligomeren definierter Zusammensetzung an. Dies dürfte auch für die Behandlung metallischer Schmelzen und Legierungen interessant sein.

Literaturverzeichnis

- / 1 / Redlich,O., Kister,A.T., Ind. Eng. Chem. 40, (1948),345
- / 2 / Margules,M., S.-B. Akad. Wiss. Wien, math.-naturw. Kl. 104, (1895),1243
- / 3 / Van Laar,J.J., Z. phys. Chemie 72, (1910),723
- / 4 / Wilson,G.M., J. Amer. Chem. Soc. 86, (1964),127
- / 5 / Renon,H., Prausnitz,J.M., AIChE J. 14, (1968),135
- / 6 / Abrams,D.S., Prausnitz,J.M., AIChE J. 21, (1975),116
- / 7 / Redlich,O., Kwong,J.N.S., Chem. Rev. 44, (1949),223
- / 8 / Peng,D.Y., Robinson,D.B., Ind. Eng. Chem. (Fund.) 15, (1976),59
- / 9 / Schmidt,G., Wenzel,H., Chem. Eng. Sci. 35, (1980),1503
- / 10/ Rupp,W., Diplomarbeit, Universität Erlangen-Nürnberg (1976)
- / 11/ Wenzel,H., Rupp,W., Chem. Eng. Sci. 33, (1978),683
- / 12/ Gmehling,J., Liu,D.D., Prausnitz,J.M., Chem. Eng. Sci. 34 (1979),951
- / 13/ Hu,Y., Azevedo,E., Ludecke,D., Fluid Phase Equilibria 17, (1984),303
- / 14/ Baumgartner,M., Dissertation, Univ. Erlangen-Nürnberg (1981)
- / 15/ Moorwood,R.A.S., Dissertation, Univ. Erlangen-Nürnberg (1982)
- / 16/ Kolasinska,G., Moorwood,R.A.S., Wenzel,H., Fluid Phase Equilibria 13, (1983),121
- / 17/ Peschel,W., Dissertation, Univ. Erlangen-Nürnberg (1986)
- / 18/ Leonard,P., Thesis, Universität Erlangen-Nürnberg (1984)
- / 19/ Pitzer,K.S., J. Am. Chem. Soc. 77, (1955),3427
- / 20/ Soave,G., Chem. Eng. Sci. 27, (1972),1197
- / 21/ Kühne,J.K., Wenzel,H., persönliche Mitteilung, Erlangen (1982)
- / 22/ Nelder,J.A., Mead,R., Comp. J. 7, (1965),308
- / 23/ Horvath,A.L., Halogenated Hydrocarbons, Marcel Dekker Inc., New York (1982)
- / 24/ Francis,W.A., Critical Solution Temperatures, Advances in Chemistry Series 31, Am. Chem. Soc. Appl. Publ., Washington (1961)
- / 25/ Sorensen,J.M., Arlt,W., Liquid-Liquid Equilibrium Data Collection, Vol. V, Part 1, DECHEMA, Frankfurt a. M., (1979)
- / 26/ Tsonopolous,C., Wilson,G.M., AIChE 29, (1983),990
- / 27/ Eucken,A., Z. Elektrochemie 52, (1948),255
- / 28/ Eucken,A., Z. Elektrochemie 53, (1949),102
- / 29/ Davis,C.M., Litokovitz, T.A., J. Chem. Phys. 42, (1965),2563
- / 30/ Jhon,M.S., Grosh,J., Ree,T., Eyring,H., J. Chem. Phys. 44, (1966),1465
- / 31/ Frank,H.S., Wen,W.-H., Disc. Farad. Soc. 24, (1957),133
- / 32/ Frank,H.S., Proc. Roy. Soc. (London) A247, (1958),481
- / 33/ Nemethy,G., Scheraga,H.A., J. Chem. Phys. 36, (1962),3382

- / 34/ Owicki,J.L., Lentz,B.R., Haqler,A.T.,Scheraga,H.A.,
J. Phys. Chem. (79), (1975),2352
- / 35/ Pople,J.A., Proc. Roy. Soc. (London) A205, (1951),155
- / 36/ Bernal,J.D., Fowler,R.H., J. Chem. Phys. 1, (1933),515
- / 37/ Samoilov,O.Y., Zh. Fiz. Khim 20, (1946),1411
- / 38/ Samoilov,O.Y., Structure of Aqueous Electolyte Solutions
and the Hydration of Ions, Consultants Bureau, New York
(1965)
- / 39/ Forslind,E., Acta Polytech., No. 15, Chem. Incl. Metall.
Ser. No. 5, (1952)
- / 40/ Pauling,L., The Nature of Chemical Bond, 3.Ausg., Cornell
University Press, Ithaca, N.Y., (1960)
- / 41/ Frank,H.S., Quist,A.S., J.Chem. Phys. 34, (1961),604
- / 42/ Perram,J.W., Levine,S., Mol. Phys. 21, (1971),701
- / 43/ Luck,W.A.P., Angew. Chem. 92, (1980),29
- / 44/ Weres,O., Rice,S.A., J. Amer. Chem. Soc. 94, (1972),8983
- / 45/ Rahman,A.,Stillinger,F.H., J. Chem. Phys. 55, (1971),3336
- / 46/ Ben Naim,A., Recent Developments in the Molecular Theorie of
Liquid Water. Kap. II,2 aus: Luck,W.A.P., Structure of Water
and Aqueous Solutions, Verlag Chemie, Weinheim (1974)
- / 47/ Stillinger,F.H., Rahman,A., J. Chem. Phys. 57, (1972),1281;
60, (1974),1545; 61, (1974),4973
- / 48/ Geiger,A., Rahman,A., Stillinger,F.H., J. Chem. Phys. 70,
(1979),263
- / 49/ Hunt,A.F., Fluid Phase Equilibria 3, (1979),177
- / 50/ Peng,D.-Y., Robinson,D.B., ACS Symp. Ser. 133, (1980),393
- / 51/ Peng,D. Y., Robinson,D.B., Can. J. Chem. Eng. 54, (1976),595
- / 52/ Heidman,J.L., Tsonopolous,C., Brady,C.J., Wilson,G.M., AIChE
31, (1985),376
- / 53/ Heidemann,R.A., AIChE J. 20, (1974),847
- / 54/ Evelein,K.A., Moore,R.G., Heidemann,R.A., Ind. Eng. Chem.
(Proc. Des. Dev.) 15, (1976),423
- / 55/ Moshfeqhan,M., Shariat,A., Erbar,J.H., Acs Symp. Ser. 133
(1980),333
- / 56/ Wenzel,H., Rupp,W., Chem. Eng. Sci., 33, (1978),683
- / 57/ Kabadi,V.N., Danner,R.D., Ind. & Eng. Chem. (Proc. Des. &
Dev.) 24, (1985),537
- / 58/ Luedecke,D., Prausnitz,J.M., Fluid Phase Equilibria 22,
(1985),1
- / 59/ Mollerup,J., Fluid Phase Equilibria 22, (1985),139, Fluid
Phase Equilibria 15, (1983),189; Fluid Phase Equilibria 7,
(1981),121
- / 60/ Li,M.H., Chung,F.T.H., Lee,L.L., Starling,K.E., Fluid Phase
Equilibria 24, (1985),221
- / 61/ Mathias,P.M., Copeman,T.W., Fluid Phase Equilibria 13,
(1983),91
- / 62/ Grenzheuser,P., Gmehling,J., Fluid Phase Equilibria 25,
(1986),1

- / 63/ Sage,B.H., Lacey,W.H., Some Properties of the Lighter Hydrocarbons, Hydrogen Sulfide and Carbon Dioxide, A.P.I., New York (1955)
- / 64/ Wiebe,R., Gaddy,V.L., Heins,C. Jr., J. Am. Chem. Soc. 55, (1933),947
- / 65/ Weast,R.C., Astle,J.M., Beyer,W.H., CRC Handbook of Chemistry and Physics, 64. Auflage, Boca Raton, Florida, (1984)
- / 66/ Ambrose,D., Vapor-Liquid Critical Properties, National Physical Laboratory, Teddington (1980)
- / 67/ Pimentel,G.C., McClellan,A.L., The Hydrogen Bond, San Francisco (1960)
- / 68/ Wilhelm,E., Battino,R., Wilcock,R.J., Chem. Rev. 77, (1977),220
- / 69/ Rigby,M., Prausnitz,J.M., J. Phys. Chem. 72, (1968),72
- / 70/ Landolt-Bornstein, Bd. IV/4c1, Gleichgewichte der Absorption von Gasen in Flüssigkeiten, Berlin (1976)
- / 71/ Kobayashi,R., Katz,D.L., Ind. Eng. Chem. 45, (1953),440
- / 72/ Le Breton,J.G., McKetta,J.J., Hydr. Proc. & Petr. Ref. 43, (1964),136
- / 73/ Brooks,W.B., Gibbs,G.B., McKetta,J.J., Hydr. Proc. & Petr. Ref. 30, (1951),118
- / 74/ Englin,B.A., Plate,A.F., Tugolukov,V.M., Pryanishnikova, M.A., Khim. Tekhnol. Topl. Masel 9, (1965),42
- / 75/ Nelson,H.D., De Ligny,C.L., Recl. Trav. Chim. Pays-Bas 87, (1986),528
- / 76/ Polak,J., Lu,B.C.-Y., Can. J. Chem. 51, (1973),4018
- / 77/ McAuliffe,C., Nature (London) 200, (1963),1092
- / 78/ Schatzberg,P., J. Phys. Chem. 67, (1963),776
- / 79/ Black,C., Joris,G.G., Taylor,H.S., J. Chem. Phys. 16, (1984),537
- / 80/ Leinonen,P.J., MacKay,D., Can. J. Chem. Eng. 51, (1973),230
- / 81/ Shing,K.S., Gubbins,K.E., Mol. Phys. 49, (1983),1121
- / 82/ Forman,J.C., Thodos,G., AIChE J. 6, (1960),206
- / 83/ Seidell,A., Solubility of Inorganic, Metalorganic and Organic Compounds, 3. Ausg., New York (1940)
- / 84/ Hill,A.E., J. Am. Chem. Soc. 45, (1923),1143
- / 85/ Kablukov,I.A., Malysheva,V.T., J. Am. Chem. Soc. 47, (1925),1553
- / 86/ Signer,R., Arm,H., Daeniker,H., Helv. Chim. Acta 52, (1969),2347
- / 87/ Krupatkin,I.L., Bodin,M.A., Zh. Obshch. Khim. 17, (1947),1993
- / 88/ Hlavaty,K., Linek,J., Collect. Czech. Chem. Commun. 38, (1973),374
- / 89/ Yorizane,M., Yoshima,S., Yamamoto,T., Kagaku Kogaku 31, (1967),451
- / 90/ Hunsmann,W., Simmrock,K.H., Chem. Ing. Techn. 38, (1966),1053
- / 91/ Bennet,G.M., Philip,W.G., J. Chem. Soc. (1928),1930

- / 92/ Schmidt,G., Wenzel,H., Can. J. Chem. Eng. 59, (1981),527
- / 93/ Dykyj,J., Tlak nasýtenej pary organických zlúčenín, Bratislava (1979)
- / 94/ Andon,R.J.L., Cox,J.D., Herington,E.F.G., Trans. Faraday Soc.53, (1957),410
- / 95/ Kurtyka,Z.M., Chem. Eng. Data 16, (1971),188
- / 96/ Gorodetsky,I.Ya.,Morachevsky,A.G., Olevsky,V.M., Vest. Leningrr. Univ., Fiz., Khim. 136, (1959),136
- / 97/ Davison,R.R., Smith,W.H., J. Chem. Eng. Data 14, (1969),296
- / 98/ Hobson,R.W., Hartman,R.J., Kanning,E.W., J. Am. Chem. Soc. 63, (1941),2094
- / 99/ Zieborak,K., Maczynska,Z., Maczynski,A., Roczn. Chem.32, (1958),85
- /100/ Flaschner,O., J. Chem. Soc. 95, (1909),668
- /101/ Abe,J.I., Nakanishi,K., Touhara,H., J. Chem. Thermodyn.10, (1978),483
- /102/ Rothmund,V., Z. Phys. Chem. (Leipzig) 26, (1898),433
- /103/ Cigna,R., Luizzo,G., Ann. Chim. (Rome) 57, (1967),38
- /104/ Ishiguro,T., Yagyu,M., Ikushima,M., Nakazawa,T., Yakugaku Zashi 75, (1955),430
- /105/ Kohler,F., Monatsh. Chem. 82, (1951),913
- /106/ Chun,K.W., Clinkscales,T.C., Davison,R.R., Chem. Eng. Data 16, (1971),443
- /107/ Storonkin,A.V., Markuzin,N.P., Ser. Fiz. I. Khim. 1 13, (1958),2
- /108/ Ababi,V., Popa,A., An. Stiint. Univ. Al. I. Cuza Iasi. 6, (1960),929
- /109/ Karavaeva,A.P., Koshel,G.N., Galiaskarova,L.M., Osnovnoi Organ. Sintez i Neftekhim 3, (1975),98
- /110/ Okolova,E.P., Morachevsky,A.G., Vest. Leningrr. Univ., Fiz., Khim. 98, (1967),98
- /111/ Campbell,A.N., Kartzmark,E.M., Falconer,W.E., Can. J. Chem. 36, (1958),1475
- /112/ Tsakalatos,M.D.E., Bull. Soc. Chim. Fr. 4(5), (1909),397
- /113/ Fowler,R.T., J. Soc. Chem. Ind. London Suppl. Issue. 2, (1950),65
- /114/ Horyna,I., Collect. Czech. Chem. Commun. 24, (1959),3253
- /115/ Hack,C.W., Van Winkle,H., Ind. Eng. Chem. 46, (1954),2392
- /116/ Zharikov,L.K., Krylova,K.S., Kopylevich,G.M., et al. , Zh. Prikt. Khim (Leningrad) 48, (1940),878
- /117/ Kolyuchkina,G.Ya., Timofeev,V.S., Serafimov,L.A., Uch. Zap. Mosk. Inst. Tonkoi. Khim. Tekhnol. 1, (1971),65
- /118/ Griswold,J., Andres,D., Arnett,E.F., Garland,F.M., Ind. Eng. Chem. 32, (1940),878
- /119/ Evans,W.V., Aylesworth,M.B., Ind. Eng. Chem. 18, (1926),24
- /120/ Langford,R.E., Heric,E.L., J.Chem.Eng. Data 17, (1972),87
- /121/ Heric,E.L., Langford,R.E., J.Chem.Eng. Data 17, (1972),209
- /122/ Tsirlin,Yu.A., Zh. Fiz. Khim. 36, (1962),1673

- /123/ Mains,G.H., Chem. Met. Eng. 26, (1922),779
- /124/ Kharin,S.E., Perelygin,V.M., Polyansky,K.K., Gidroliz. Lesokhim. Prom-St. 23, (1970),15
- /125/ Curtis,R.G., Hatt,H.H., Aust. J. Sci. Research A1, (1948),213
- /126/ Pearce,E.J., Gerster,J.A., Ind. Eng. Chem. 42, (1950),1418
- /127/ Kiva,V.N., Lebedeva,A.A., Kirichenko,G.A., Mozgovaya,V.P., Zh. Fiz. Khim. 45, (1971),734
- /128/ Kliment,V., Fried,V., Pick,J., Collect. Czech. Chem. Commun. 29, (1964),2008
- /129/ Kolyuchkina,G.Ya., Timofeev,V.S., Serafimov,L.A., Uch. Zap. Mosk. Inst. Tonkoi. Khim. Tekhnol. 1, (1972),78
- /130/ Brusset,H., Gaynes,J., Nova Acta Leopoldina 236, (1953),1563
- /131/ Weller,R., Schubert,H., Leibnitz,E., J. Prakt. Chem. 21, (1963),234
- /132/ Schreinemakers,F.A.H., Z. Phys. Chem. 35, (1900),459
- /133/ Rhim,J.N., Park,S.S., Lee,H.O., Hwahak Konghak 12, (1974),179
- /134/ Beare,W.G., Mc Vicar,G.A., Fergusson,J.B., J. Phys. Chem. 34, (1930),1310
- /135/ D'Avila,S.G., Cotrim,M.L., Rev. Bras. Technol. 4, (1973),191
- /136/ Lieberwirth,I., Schubert,H., Phys. Chem. (Leipzig) 260, (1979),669
- /137/ Loehe,J.R., Van Ness,H.C., Abbott,M.M., J. Chem. Eng. Data 26 (1981),178
- /138/ Griswold,J., Wong,S.Y., Chem. Eng. Progr. Symp. Ser. 48, (1952),18
- /139/ Kooner,Z.S., Phutela,R.C., Fenby,D.V., Aust. J. Chem. 33, (1980),9
- /140/ Hall,D.J., Mash,C.J., Pemberton,R.C., NPL Report Chem 95, Januar 1979
- /141/ Mc Glashan,M.L., Williamson,A.G., Chem. Eng. Data 21, (1976),196
- /142/ Ratcliff,G.A., Chao,K.L., Ind. Eng. Chem. Eng.47, (1969),148
- /143/ Broul,M., Hlavaty,K., Linek,J., Collect. Czech. Chem. Commun. 34, (1969),3428
- /144/ Schubert,H., Phys. Chem. (Leipzig) 255, (1974),165
- /145/ Reamer,H.H., Sage,B.H., Lacey,W.N., Ind. Eng. Chem. 44, (1952),609
- /146/ Griswold,J., Wong,S.Y., Chem. Eng. Progr. Symp. Ser. 48, (1952),18
- /147/ Olevsky,V.M., Golubev,I.F., Tr. Gosudarst. Nauch. Issled. I. 6, (1956),45
- /148/ Phutela,R.C., Kooner,Z.S., Fenby,D.V., Aust. J. Chem. 32, (1979),2353

- /149/ D'Avila,S.G., Silva,R.S.F., J. Chem. Eng. Data 15, (1970),421
- /150/ Linderstrom-Lang,C.U., Vaslow,F., J. Phys. Chem. 72, (1968),2645
- /151/ Pemberton,R.C., Mash,C.J., J. Chem. Thermodyn.10, (1978),867
- /152/ Mertl,I., Collect. Czech. Chem. Commun. 37, (1972),366
- /153/ Chaudhry,M.M., Van Ness,H.C., Abbott,M.M., Chem. Eng. Data 25, (1980),254
- /154/ Barr-David,F., Dodge,B.F., Chem. Eng. Data 4, (1959),107
- /155/ Griswold,J., Haney,J.D., Klein,V.A., Ind. Eng. Chem. 35, (1943),701
- /156/ Lazeeva,W.S., Markuzin,N.P., Zh. Prikt. Khim (Leningrad) 46, (1973),360
- /157/ Naas,H., Dissertation Aachen (1974)
- /158/ Campbell,A.N., Kartzmark,E.N., Gieskes,H., Can. J. Chem. 41, (1963),407
- /159/ Arich,G., Tagliavini,G., Ricerca Sci. 28, (1958),2493
- /160/ Haddad,P.O., Edminster,W.C., J. Chem. Eng. Data 17, (1972),275
- /161/ Acharya,M.V.R., Rao,M.N., Trans. Indian Inst. Chem. Engrs. 1, (1947),29
- /162/ Othmer,D.F., Silvis,S.J., Spiel,A., Ind. Eng. Chem. 44, (1952),1864
- /163/ Brown,I., Ewald,A.H., Aust. J. Sci. Research A3, (1950),306
- /164/ Conti,J.J., Othmer,D.F., Gilmont,R., J. Chem. Eng. Data 5, (1960),301
- /165/ Hirata,M., Hirose,Y., Kagaku Kogaku 30, (1966),121
- /166/ Goral,M., unveroffentlichte Messungen, Erlangen (1986)
- /167/ Abe,J.I., Nakanishi,K., Touhara,H., J. Chem. Thermodyn.10, (1978),483
- /168/ Ibl,N., Dändliker,G., Trümpler,G., Helv. Chim. Acta 37, (1954),1661
- /169/ Ibl,N., Dändliker,G., Trumpler,G., Chem. Eng. Sci. 5, (1956),193
- /170/ Andon,R.J.L., Cox,J.D., Herington,E.F.G., Trans. Faraday Soc.53, (1957),410
- /171/ Woycicka,M., Kurtyka,Z., Bull. Acad. Pol. Sci., Ser. Sci. Chim. Geol. Geogr. 13, (1965),469
- /172/ Szponarski, unveroffentlichte Messungen, Erlangen (1986)
- /173/ Simon,F., Glatzel,G., Z. Anorg. Allg. Chemie 178, (1929),309
- /174/ Babb,S.E. Jr., J. Chem. Phys. 38, (1963),2743
- /175/ Hardy,W.H., Crawford,R.K., Daniels,W.B., J. Chem. Phys. 54, (1971),1005
- /176/ Lindemann,F.A., Physik. Zeitschrift 11, (1910),609
- /177/ Kirkwood,J.G., J. Chem. Phys. 3, (1935),300; 2, (1941),514
- /178/ Percus,J.K., Yewick,G.J., Phys. Rev. 110, (1958),1
- /179/ Robinson,L.B.,Au-Yeung,V.S.T.,Yassen,H.A., Phys. Rev. B, 21, (1980),2352

- /180/ Wainwright,T.W., Alder,B.J., Nuovo Cimento 9, Suppl. 1, (1958),116
- /181/ Wood,W.W., Parker,F.R., J. Chem. Phys. 27, (1957),720
- /182/ Hoover,W.G., Ree,F.H., J. Chem. Phys. 49, (1968),3609
- /183/ Hansen,J.P., Verlet,L., Phys. Rev. 184, (1969),151
- /184/ Hansen,J.P., Weis,J.J., Phys. Rev. 188, (1969),314
- /185/ Van Laar,J., Proc. Amst. 11, (1909),765; 12, (1909),133; 13, (1910),636
- /186/ Auslaender,G.J., Ind. & Eng. Chem. (Fund.) 8, (1969),843
- /187/ Seibold,E.A., J. Chem. Soc. Farad. Trans. 1 72, (1976),273
- /188/ Wenzel,H., Eine Zustandsgleichung für die gasförmige, flüssige und feste Phase, Habilitationsarbeit, Erlangen (1978)
- /189/ Bittrich,H.-J., Leitfaden der chemischen Thermodynamik, Verlag Chemie, Weinheim (1971)
- /190/ Preston,G.T., Prausnitz,J.M., Ind. & Eng. Chem. (Proc. Des. Dev.) 9, (1970),264
- /191/ Preston,G.T., Funk,E.W., Prausnitz,J.M., J. Phys. Chem. 75, (1971),2345
- /192/ Hildebrand,J.H., Scott,R.L., Solubility of Nonelectrolytes, Dover, New York (1964)
- /193/ Jensen,R.H., Kurata,F., AIChE 17, (1971),357
- /194/ Hoshino,D., Yagi,K., Nagahama,K., Hirata,M., J. Chem. Eng. Jap. 10, (1977),262
- /195/ Morimi,J., Nakanishi,K., Fluid Phase Equilibria 1, (1977),153
- /196/ Gmeling,J., Anderson,T.F., Prausnitz,J.M., Ind. & Eng. Chem. (Fund.) 17, (1978),269
- /197/ Mateo,A., Kurata,F., Ind. Eng. Chem. (Proc. Des. Dev.) 14, (1975),137
- /198/ Soave,G.S., Chem. Eng. Sci. 34, (1979),225
- /199/ MacKay,M.E., Paulaitis,M.E., Ind. & Eng. Chem. (Fund.) 18, (1979),149
- /200/ Masuoka,H., Tawaraya,R., Saito,S., J. Chem. Eng. Jap. 12, (1979),257
- /201/ Deiters,U.K., Swaid,I., Ber. Buns. Phys. Chem. 88, (1984),791
- /202/ Kurnik,R.T., Reid,R.C., AIChE 27, (1981),861
- /203/ Kurnik,R.T., Holla,S.J., Reid,R.C., J. Chem. Eng. Data 26, (1981),47
- /204/ Kurnik,R.T., Reid,R.C., Fluid Phase Equilibria 8, (1982),93
- /205/ Johnston,K.P., Eckert,C.A., AIChE 27, (1981),773
- /206/ Johnston,K.P., Ziger,D.H., Eckert,C.A., Ind. Eng. Chem. (Fund.) 21, (1982),191
- /207/ Angus,S., (Hrsg.), International Thermodynamic Tables of the Fluid State, Carbon Dioxide; from the International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), Oxford (1976)
- /208/ Cramer,F., Chem. Ing. Techn. 27, (1955),484

- /209/ Bridgman,P.W., The Physics of High Pressure, G.Bell and Sons, London (1952)
- /210/ Landoldt-Börnstein, Bd. II,1, Berlin (1976)
- /211/ Vargaftik,N.B., Tables on the Thermophysical Properties of Liquids and Gases, New York
- /212/ Akella,J., Kennedy,G.C., J. Chem. Phys. 52, (1970),970
- /213/ Cheng,V.M., Daniels,W.B., Crawford,R.K., Phys. Rev. B 11, (1972),3972
- /214/ Din,F., Thermodynamic Functions of Gases, Butterworth, London, (1962)
- /215/ Crawford,R.K., Kap. 11 aus: Rare Gas Solids, Bd. 2; herausgegeben von M.L. Klein und J.A. Venables, Academic Press, London, (1977)
- /216/ Lahr,P.H., Eversole,W.G., J. Chem. Eng. Data 7, (1962),42
- /217/ Van Weimarn,P., J. Russ. Phzs. Chem. Ges. 42, (1910),56
- /218/ Eucken,A., Müller-Pouillet's Lehrbuch der Physik, Bd. 3(1), Vieweg-Verlag, Braunschweig (1926)
- /219/ Furukawa,K., Nature (London) 188, (1960),569
- /220/ Alder,B.J., Jura,G., J. Chem. Phys. 20, (1952),1491
- /221/ Ubbelohde, Melting and Crystal Structure, Oxford (1965)
- /222/ Grosse,A.V., J. Inorg. Nuclear Chem. 27, (1965),509
- /223/ Grosse,A.V., J. Inorg. Nuclear Chem. 22, (1962),23
- /224/ Selke,W.A., Bonilla,C.F., J. Chem. Eng. Data 5, (1960),441
- /225/ Tammann,G., Aggregatzustände, Leipzig (1923); Heterogene Gleichgewichte, Braunschweig (1924)
- /226/ Bridgman,P.W., J. Chem. Phys. 3, (1936),599
- /227/ Nakatsuchi,A., J. Soc. Chem. Ind. Jap. 32, (1929),333
- /228/ Chrastil,J., J. Phys. Chem. 86, (1982),3016
- /229/ McHugh,M., Paulaitis,M., J. Chem. Eng. Data 25, (1980),326
- /230/ McHugh,M., Yogan,T.J., J. Chem. Eng. Data 29, (1984),112
- /231/ Welie,G.S.A., Diepen,G.A.M., J. Phys. Chem. 67, (1963),755
- /232/ Frurip,D.J., Curtiss,L.A., Blander,M., Symposium on Thermophysical Properties, Proceedings 7, (1977),721
- /233/ Hederer, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg (1981)
- /234/ D'Ans,J., Lax,E., (Hrsg.), Taschenbuch für Chemiker und Physiker, Bd. 1, 3. Aufl., Berlin (1967)
- /235/ Schinke,F., Sauerwald, Z. Phys. Chem. 216, (1960),26
- /236/ Leonard,P., Unveröffentlichte Rechnungen, Universität Erlangen-Nürnberg (1985)
- /237/ Kolasinska,G., Unveröffentlichte Rechnungen, Universität Erlangen-Nürnberg (1985)

Anhang A

Anpassung des binären Parameters θ an exp. Daten.

=====

Zur Berechnung von Zweistoffphasengleichgewichten ist neben Reinstoffdaten die Kenntnis eines binären Parameters θ notwendig. θ kann dabei durch Anpassen an exp. Punkte ermittelt werden, wozu im Prinzip ein Punkt genügt. Durch exp. Ungenauigkeiten und systematische Fehler der Rechenmethode ist es aber im allgemeinen nicht möglich, mit einem an einem einzelnen exp. Punkt bestimmten θ -Wert alle Meßwerte optimal wiederzugeben. Deshalb empfiehlt es sich, ein Verfahren zu benutzen, das alle exp. Punkte verwendet und ein mittleres $\theta = \bar{\theta}$ bestimmt. Eine solche Methode wird hier vorgestellt.

Abhängig davon, ob θ temperaturunabhängig ist oder als lineare Funktion der Temperatur angesetzt wird, ist dabei eine Fallunterscheidung vorzunehmen.

1) θ ist temperaturunabhängig

Die Absicht ist hier, einen Thetawert $\theta = \bar{\theta}$ so zu finden, daß die Summe Q über die Abstandsquadrate der exp. Punkte

$$Q(\theta) = \sum_{i=1}^n s_i^2(\theta)$$

A. 1

minimal wird. Der Abstand s_i ist definiert als die Entfernung zwischen der theoretischen mit θ berechneten Kurve und dem exp. Punkt i (siehe Abb. A.1).

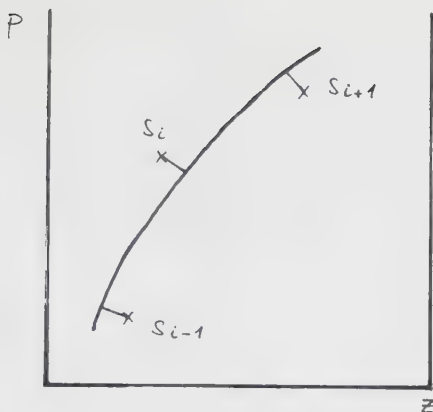


Abb. A.1

Um eine solche Auswertung vornehmen zu können, müssen die senkrechten Abstände (= Druck oder Temperatur) auf 1 normiert sein. Dies geschieht durch Division der Drucke/Temperaturen durch den Wertebereich $w = P_{\max} - P_{\min}$ (bzw. $w = T_{\max} - T_{\min}$). Für die folgende Beschreibung setze ich nun voraus, daß dies bereits getan ist, ferner beschränke ich mich auf die Behandlung der Verhältnisse in P/x - Diagrammen. Die hier durchgeführte Beschreibung läßt sich problemlos auf isobare Systeme übertragen.

Um Q als Funktion von θ darzustellen, müssen zunächst die s_1 als Funktion von θ ermittelt werden. Dies läßt sich erreichen, wenn man an drei Punkten Thetawerte θ_1 , θ_z , θ_p berechnet :

1) beim exp. Punkt (z_1 ; P_1),

2) bei einem dem exp. Punkt benachbarten Punkt mit geringfügig veränderter Konzentration z :

$$z = z_1 + \Delta z = z_1 + z_1 \cdot (1 - z_1) \cdot \Delta \quad \text{A. 2}$$

3) bei einem Punkt mit geringfügig verändertem Druck P :

$$P = P_1 + \Delta P = P_1 + P_1 \cdot \Delta \quad \text{A. 3}$$

Siehe Abb. A.2.

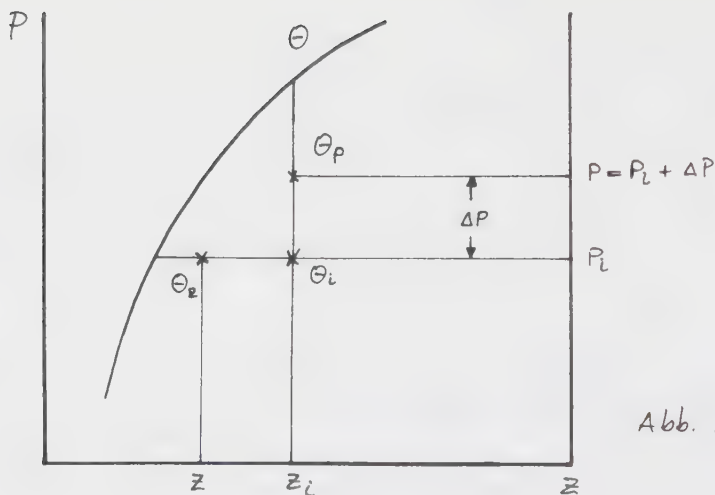


Abb. A.2

Die relativ komplizierten Ausdrücke A.2 und A.3 werden benötigt, um auch in Randbereichen und bei kleinen Drucken noch sinnvolle Variationen zu bekommen. Δ stellt einen willkürlich wahlbaren Parameter dar, er sollte großordnungsmaÙig dem mittleren Abstand der theor. Kurve zu den exp. Punkten entsprechen.

Sind θ_1 , θ_p und θ_z bekannt, lassen sich in 1. Näherung die Ablei-

tungen $\frac{ds_z}{d\theta}$ und $\frac{ds_p}{d\theta}$ des waagrechten und senkrechten Abstandes s_z

und s_p des exp. Punktes zu einer mit den binären Parameter θ berechneten Kurve aufstellen:

$$\frac{ds_z}{d\theta} = \frac{\Delta z}{\theta_z - \theta_i} \quad \text{A. 4}$$

$$\frac{ds_p}{d\theta} = \frac{\Delta P}{\theta_p - \theta_i} \quad \text{A. 5}$$

Diese Ableitungen ermöglichen es, eine lineare Entwicklung der Entfernungen s_z und s_p nach θ zu bilden.

$$s_z = \frac{ds_z}{d\theta} \cdot (\theta - \theta_i) \quad \text{A. 6}$$

$$s_p = \frac{ds_p}{d\theta} \cdot (\theta - \theta_i) \quad \text{A. 7}$$

Damit ist die Berechnung von s_i möglich.

$$\text{Mit } s_i = \frac{s_z \cdot s_p}{\sqrt{s_z^2 + s_p^2}} \quad \text{A. 8}$$

und wegen A.6 und A.7 erhält man

$$s_i = \frac{\frac{ds_z}{d\theta} \cdot \frac{ds_p}{d\theta}}{\sqrt{\left(\frac{ds_z}{d\theta}\right)^2 + \left(\frac{ds_p}{d\theta}\right)^2}} \cdot (\theta - \theta_i) \quad \text{A. 9}$$

$$\text{oder } s_i = \lambda_i \cdot (\theta - \theta_i) \quad \text{A.10}$$

$$\text{wobei } \lambda_i = \frac{ds_i}{d\theta} = \frac{\frac{ds_z}{d\theta} \cdot \frac{ds_p}{d\theta}}{\sqrt{\left(\frac{ds_z}{d\theta}\right)^2 + \left(\frac{ds_p}{d\theta}\right)^2}} \quad \text{A.11}$$

definiert wurde. Siehe Abb. A.3.

Um das Ziel der Minimierung von $Q(\theta)$ zu erreichen wird

$$\frac{dQ}{d\theta} = \frac{d\left(\sum s_i^2(\theta)\right)}{d\theta} = 0 \quad \text{A.12}$$

gesetzt.

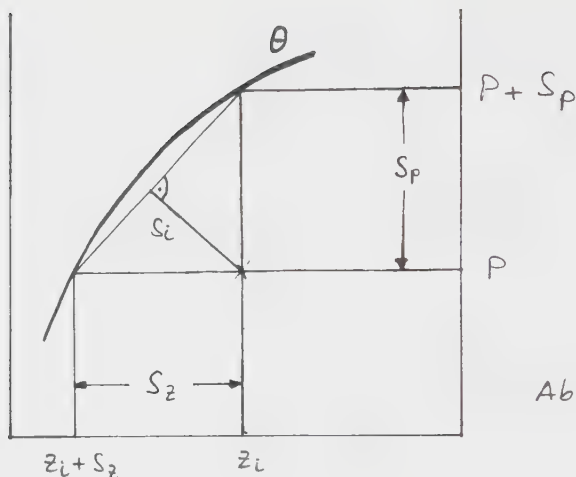


Abb. A. 3

Mit Hilfe von Gleichungen A.1 und A.11 ergibt sich dann die Bedingung :

$$\frac{d(\sum \lambda_i^2 (\theta - \theta_i)^2)}{d\theta} = 0 \quad \text{A.13}$$

oder $2 \sum \lambda_i^2 (\theta - \theta_i) = 0 \quad \text{A.14}$

woraus sich $\bar{\theta}$ ermitteln läßt :

$$\bar{\theta} = \frac{\sum \lambda_i^2 \theta_i}{\sum \lambda_i^2} \quad \text{A.15}$$

Ein Maß für die Wiedergabequote des exp. Systems durch die theor. Kurve stellt die Standardabweichung σ_1 dar, die aus diesem Grunde vom Programm ermittelt wird. Definitionsgemäß ist

$$G_1 = \sqrt{\frac{\sum s_i^2}{n-1}} \quad \text{A.16}$$

Neben σ_1 werden auch die Ableitungen von σ_1 nach θ benötigt, um

Standardabweichungen für andere Thetawerte abschätzen zu können. Man findet :

$$\sigma_1' = \frac{d\sigma_1}{d\theta} = \frac{\sum \lambda_i^2 (\theta - \theta_i)}{(n-1) \cdot \sigma_1} \quad \text{A.17}$$

und
$$\sigma_1'' = \frac{d^2 \sigma_1}{d\theta^2} = \frac{\sigma_1 \sum \lambda_i^2 - \sigma_1' \sum \lambda_i^2 (\theta - \theta_i)}{(n-1) \cdot \sigma_1^2} \quad \text{A.18}$$

bzw.
$$\sigma_1'' = \frac{\sum \lambda_i^2}{(n-1) \sigma_1} \quad \text{für } \theta = \bar{\theta} \quad \text{A.19}$$

da
$$\sigma_1(\bar{\theta}) = 0$$

wegen Bedingung A.13 erfüllt ist.

Berechnet man Thetawerte und paßt an die exp. Punkte einer Phase an, erhält man gleichzeitig Gleichgewichtskonzentrationen der anderen, zweiten Phase. Liegen hier bei gleichem Druck und Temperatur exp. Punkte vor, ist es an dieser Stelle ebenso möglich, die Abstände S_i und die Standardabweichung σ_2 als Maß der Wiedergabegüte zu bestimmen. Dazu betrachten wir die Lage der (theor.) Punkte der 2. Phase $(Z_i; P_i)$, $(Z_z; P_i)$ und $(Z_p; P_i + \Delta P)$, die sich bei der Berechnung der Thetawerte θ_i , θ_z und θ_p ergeben haben (siehe Abb. A.4).

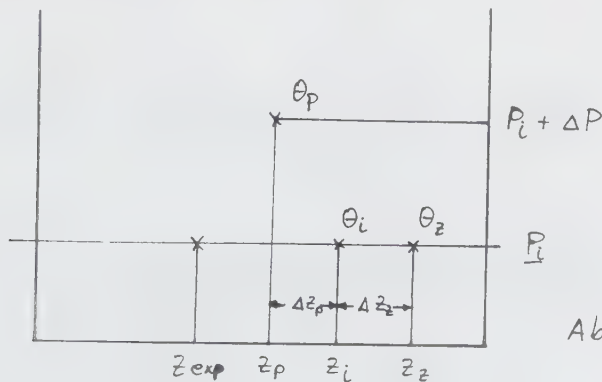
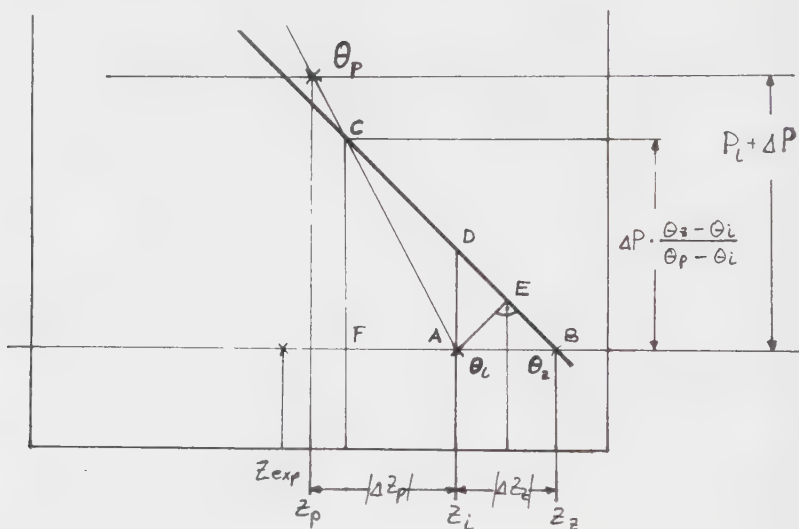


Abb. A. 4

Abb. A. 5


$$B = (z_2; p_i)$$
$$C = \left(z_i + \Delta z_p \frac{\theta_z - \theta_i}{\theta_p - \theta_i} ; p_i + \Delta p \frac{\theta_z - \theta_i}{\theta_p - \theta_i} \right) \quad \text{verlaufen.}$$
$$\overline{AD} = \overline{FC} \cdot \frac{\overline{AB}}{\overline{FB}} = \Delta P \cdot \frac{\theta_z - \theta_i}{\theta_p - \theta_i} \cdot \frac{\Delta z_z}{\Delta z_z - \Delta z_p} \cdot \frac{\theta_z - \theta_i}{\theta_p - \theta_i} = \quad A.20$$

$$= \frac{\Delta P \cdot \Delta z_z}{A_i \cdot (\theta_p - \theta_i) - \Delta z_p}$$
$$AE = \frac{\overline{AB} \cdot \overline{AD}}{\sqrt{\overline{AB}^2 + \overline{AD}^2}} = \frac{\Delta z_2}{\sqrt{1 + \left(\frac{\Delta z_1 (\Delta \rho_p - \theta_i) - \Delta z_p}{\Delta \rho \cdot \Delta z_e} \right)^2}} = A.21$$

$$= \beta_i \cdot \Delta z_2$$

Es wurde hier
$$A_i = \frac{\Delta z_i}{\theta_z - \theta_i} \quad \text{A.22}$$

und

$$B_i = \frac{1}{\sqrt{1 + \left[\frac{A_i (\theta_P - \theta_i) - \Delta z_P}{\Delta P} \right]^2}} \quad \text{A.23}$$

gesetzt.

Eine Veränderung von θ bewirkt eine Parallelverschiebung der als theor. Kurve angenommenen Geraden CB. Für ein beliebiges θ ist die Entfernung $S_{1,i}$ der Punkte A zur theor. Kurve :

$$S_{1,i} = \overline{AE} \cdot \frac{\theta - \theta_i}{\theta_z - \theta_i} = B_i \cdot A_i \cdot (\theta - \theta_i) \quad \text{A.24}$$

und der Gesamtabstand S_1 zum exp. Punkt beträgt :

$$\begin{aligned} S_i &= S_{1,i} - S_{2,i} = S_{1,i} - \frac{z_{\text{exp}} - z_i}{\Delta z_z \cdot \overline{AE}} = \\ &= B_i \cdot A_i \cdot (\theta - \theta_i) - B_i (z_{\text{exp}} - z_i) \end{aligned} \quad \text{A.25}$$

Glg. A.21 beschreibt allgemein das Verhältnis der absoluten Entfernung zur horizontalen Entfernung eines beliebigen Punktes zur theor. Kurve. B_i stellt den Verhältnissfaktor dar. Mit Hilfe der Glg. A.25 findet man damit für den horizontalen Abstand Δz_i

$$\Delta z = \frac{S_i}{B_i} = A_i \cdot (\theta - \theta_i) + z_{\text{exp}} - z_i \quad \text{A.26}$$

Der vertikale Abstand ΔP ergibt sich zu

$$\Delta P = \frac{S_i \cdot \Delta z}{\sqrt{(\Delta z)^2 - (S_i)^2}} \quad \text{A.27}$$

Sind die S_i bekannt, dann lassen sich auch die Standardabweichungen für den zweiten Kurventeil berechnen. Aus der Definition

$$\sigma_2 = \sqrt{\frac{\sum S_i^2}{n-1}} \quad \text{A.28}$$

ermittelt man folgende Ausdrücke :

$$\bar{\sigma}_2 = \left(\frac{\sum [B_i \cdot A_i \cdot (\theta - \theta_i) - B_i (z_{\text{exp}} - z_i)]^2}{n-1} \right)^{1/2} \quad \text{A.29}$$

$$\sigma_2' = \frac{\sum B_i A_i S_i}{\sigma_2 (n-1)} \quad \text{A.30}$$

$$\sigma_2'' = \frac{\sum (A_i \cdot B_i)^2}{\sigma_2 (n-1)} - \frac{(\sigma_2')^2}{\sigma_2} \quad \text{A.31}$$

Wurden nun für sämtliche Datensätze Thetawerte $\bar{\theta}$ bestimmt, ermöglicht die Mittelung dieser Thetawerte die Angabe eines globalen Thetawertes $\bar{\bar{\theta}}$ für alle behandelten Systeme. Folgende Formel findet Verwendung :

$$\bar{\bar{\theta}} = \frac{\sum w_e \cdot \bar{\theta}_e}{\sum w_e} \quad \text{A.32}$$

Die w_e stellen Wichtungsfaktoren dar. Als sinnvolle Definition für sie erwies sich :

$$w_e = \frac{n_e \cdot \sigma_{1,e}''}{\sigma_{1,e}} \quad \text{A.33}$$

Dabei ist n_e die Zahl der exp. Punkte eines Datensatzes und $\sigma_{1,e}$ und $\sigma_{1,e}''$ sind die entsprechenden Standardabweichungen.

Die Verwendung eines globalen Thetawertes $\bar{\bar{\theta}}$ führt zu einer Verschlechterung der Beschreibung des Einzelsystems und zur Vergrößerung der dazugehörigen Standardabweichung $\bar{\sigma}_{1,e}$. $\bar{\sigma}_{1,e}$ läßt sich mit Hilfe einer Taylorentwicklung korrigieren :

$$\bar{\sigma}_{1,e} = \sigma_{1,e} + \frac{1}{2} \sigma_{1,e}'' \cdot (\bar{\bar{\theta}} - \bar{\theta}_e)^2 \quad \text{A.34}$$

Die Taylorentwicklung kann man natürlich auch zur Korrektur von $\bar{\sigma}_{2,1}$ verwenden :

$$\bar{\bar{\sigma}}_{2,e} = \sigma_{2,e} + \sigma_{2,e}'' (\bar{\bar{\theta}} - \bar{\theta}_e) + \frac{1}{2} \sigma_{2,e}'' (\bar{\bar{\theta}} - \bar{\theta}_e)^2 \quad \text{A.35}$$

Um anzugeben, wie gut sich mit dem vorliegenden Modell die Gesamtzahl der Datensätze beschreiben läßt, eignen sich folgende Ausdrücke :

$$\hat{\sigma}_1 = \left[\frac{\sum_e [(\bar{\bar{\sigma}}_{1,e})^2 \cdot (n_e - 1)]}{(\sum n_e) - 1} \right]^{1/2} \quad \text{A.36}$$

und $\hat{\sigma}_2 = \left[\frac{\sum_e [(\bar{\bar{\sigma}}_{2,e})^2 \cdot (n_e - 1)]}{(\sum n_e) - 1} \right]^{1/2} \quad \text{A.37}$

σ_1 und σ_2 beinhalten die Standardabweichungen, bestimmt aus den Abstandskwadrate aller exp. Punkte aller Datensätze.

θ wird temperaturabhängig angenommen

In vielen Fällen erweist es sich als sinnvoll θ als lineare Funktion der Temperatur anzusetzen :

$$\theta = \theta_0 + T \cdot \theta_T \quad \text{A.38}$$

Dies führt zu einer veränderten Auswertung der θ -Werte. Zwei Fälle müssen dabei unterschieden werden :

- 1) es liegen isobare Datensätze vor,
- 2) die Datensätze sind isotherm.

1. Fall: isobare Datensätze

Entsprechend Glg. A.1 wird für jeden Datensatz die Bedingung aufgestellt, daß

$$Q(\theta_0, \theta_T) = \sum (s_i(\theta_0, \theta_T))^2 = \sum \lambda_i^2 (\theta_0 + T_i \theta_T - \theta_i)^2 \quad \text{A.39}$$

ein Minimum annimmt.

Mathematisch formuliert lautet diese Forderung :

$$\frac{dQ}{d\theta_0} = 0 \quad \text{A.40}$$

und

$$\frac{dQ}{d\theta_T} = 0 \quad \text{A.41}$$

Die Differentiation von Q nach θ_0 und θ_T führt zu folgenden Ausdrücken :

$$\frac{dQ}{d\theta_0} = 2 \sum \lambda_i^2 (\theta_0 + T_i \cdot \theta_T - \theta_i) \quad \text{A.42}$$

$$\text{und} \quad \frac{dQ}{d\theta_T} = 2 \sum \lambda_i^2 \cdot T_i \cdot (\theta_0 + T_i \cdot \theta_T - \theta_i) \quad \text{A.43}$$

Mit Hilfe der Gleichungen A.40 und A.41 erhält man dann ein lineares Gleichungssystem in $\bar{\theta}_0$ und $\bar{\theta}_T$.

$$\bar{\theta}_0 \cdot \sum \lambda_i^2 + \bar{\theta}_T \sum \lambda_i^2 \cdot T_i - \sum \lambda_i^2 \cdot \theta_i = 0 \quad \text{A.44}$$

$$\text{und} \quad \bar{\theta}_0 \sum \lambda_i^2 T_i + \bar{\theta}_T \sum \lambda_i^2 T_i^2 - \sum \lambda_i^2 \theta_i T_i = 0 \quad \text{A.45}$$

Umformen ergibt :

$$\bar{\theta}_0 = \frac{(\sum \lambda_i^2 \theta_i)(\sum \lambda_i^2 T_i^2) - (\sum \lambda_i^2 \theta_i T_i^2)(\sum \lambda_i^2 T_i)}{(\sum \lambda_i^2 T_i^2)(\sum \lambda_i^2) - (\sum \lambda_i^2 T_i)^2} \quad \text{A.46}$$

$$\text{und} \quad \bar{\theta}_T = \frac{(\sum \lambda_i^2 \theta_i T_i^2)(\sum \lambda_i^2) - (\sum \lambda_i^2 \theta_i)(\sum \lambda_i^2 T_i)}{(\sum \lambda_i^2 T_i^2)(\sum \lambda_i^2) - (\sum \lambda_i^2 T_i)^2} \quad \text{A.47}$$

Für die λ_i kann man die in Gleichung A.11 definierten Größen verwenden, die zwar unter Annahme eines temperaturunabhängigen Thetawertes hergeleitet wurden, im allgemeinen jedoch zu hinreichend genauen Ergebnissen führen.

Die Berechnung der Standardabweichungen σ_1 und σ_2 erfolgt analog zu dem im 1. Teil beschriebenen temperaturunabhängigen Fall, wobei nur zu beachten ist, daß bei der Abstandsberechnung θ durch $\theta_0 + T_1 \cdot \theta_T$ ersetzt werden muß.

Etwas aufwendiger gestaltet sich die Bildung der Ableitungen der Standardabweichungen. Ich gebe hier nur die Ergebnisse an :

$$\frac{d\sigma_1}{d\theta_0} = \frac{\sum \lambda_i \cdot \Delta \theta_i}{\sigma_1 (n-1)} = \frac{\sum S_i}{\sigma_1 (n-1)} \quad \text{A.48}$$

$$\frac{d\sigma_1}{d\theta_T} = \frac{\sum \lambda_i T_i S_i}{\sigma_1 (n-1)} = \frac{\sum \lambda_i^2 T_i \cdot \Delta\theta_i}{\sigma_1 (n-1)} \quad A.49$$

$$\frac{d^2\sigma_1}{d\theta_o^2} = \frac{\sum \lambda_i^2}{\sigma_1 (n-1)} - \frac{\frac{d\sigma_1}{d\theta_o} (\sum \lambda_i^2 \Delta\theta_i)}{\sigma_1^2 (n-1)} = \frac{\sum \lambda_i^2}{\sigma_1 (n-1)} - \frac{\left(\frac{d\sigma_1}{d\theta_o}\right)^2}{\sigma_1} \quad A.50$$

$$\frac{d^2\sigma_1}{d\theta_T^2} = \frac{\sum \lambda_i^2 T_i}{\sigma_1 (n-1)} - \frac{\frac{d\sigma_1}{d\theta_T} (\sum \lambda_i^2 \Delta\theta_i T_i)}{\sigma_1^2 (n-1)} = \frac{\sum \lambda_i^2 T_i^2}{\sigma_1 (n-1)} - \frac{\left(\frac{d\sigma_1}{d\theta_T}\right)^2}{\sigma_1} \quad A.51$$

$$\begin{aligned} \frac{d^2\sigma_1}{d\theta_o d\theta_T} &= \frac{d^2\sigma_1}{d\theta_T d\theta_o} = \frac{\sum \lambda_i^2 T_i}{\sigma_1 (n-1)} - \frac{\frac{d\sigma_1}{d\theta_T} \cdot (\sum \lambda_i^2 \Delta\theta_i)}{\sigma_1^2 (n-1)} = A.52 \\ &= \frac{\sum \lambda_i^2 T_i}{\sigma_1 (n-1)} - \frac{\frac{d\sigma_1}{d\theta_o} \cdot \frac{d\sigma_1}{d\theta_T}}{\sigma_1} \end{aligned}$$

Diese Gleichungen vereinfachen sich wegen

$$\frac{d\sigma_1}{d\theta_o} = \frac{d\sigma_1}{d\theta_T} = 0 \quad \text{zu}$$

$$\frac{d^2\sigma_1}{d\theta_o^2} = \frac{\sum \lambda_i^2}{(n-1)\sigma_1} \quad A.53$$

$$\frac{d^2\sigma_1}{d\theta_T^2} = \frac{\sum \lambda_i^2 T_i^2}{\sigma_1 (n-1)} \quad A.54$$

und $\frac{d^2\sigma_1}{d\theta_T d\theta_o} = \frac{d^2\sigma_1}{d\theta_o d\theta_T} = \frac{\sum \lambda_i^2 T_i}{\sigma_1 (n-1)} \quad A.55$

(Abkürzend wurde hier $\Delta\theta_1 = \theta_0 + T_1 \cdot \theta_T - \theta_1$ gesetzt.)

Die Bestimmung der Ableitungen von σ_2 nach θ_0 und θ_T führt zu ähnlichen Ausdrücken wie in A.48 bis A.52, die λ_i müssen jedoch durch die Produkte $A_i B_i$ ersetzt werden, wie aus Glg. A.25 ersichtlich ist. Man findet :

$$\frac{d\sigma_2}{d\theta_0} = \frac{\sum A_i B_i S_i}{(n-1) \sigma_2} \quad \text{A.56}$$

$$\frac{d\sigma_2}{d\theta_T} = \frac{\sum A_i B_i T_i S_i}{(n-1) \sigma_2} \quad \text{A.57}$$

$$\frac{d^2\sigma_2}{d\theta_0^2} = \frac{\sum A_i^2 B_i^2}{(n-1) \sigma_2} - \frac{\left(\frac{d\sigma_2}{d\theta_0}\right)^2}{\sigma_2} \quad \text{A.58}$$

$$\frac{d^2\sigma_2}{d\theta_T^2} = \frac{\sum A_i^2 B_i^2 T_i^2}{(n-1) \sigma_2} - \frac{\left(\frac{d\sigma_2}{d\theta_T}\right)^2}{\sigma_2} \quad \text{A.59}$$

$$\frac{d^2\sigma_2}{d\theta_T d\theta_0} = \frac{d^2\sigma_2}{d\theta_0 d\theta_T} = \frac{\sum A_i^2 B_i^2 T_i}{(n-1) \sigma_2} - \frac{\frac{d\sigma_2}{d\theta_0} \cdot \frac{d\sigma_2}{d\theta_T}}{\sigma_2} \quad \text{A.60}$$

Sind die $\bar{\theta}_{0,1}$ und $\bar{\theta}_{T,1}$ für alle Datensätze bekannt, dann lassen sich entsprechend Glg. A.32 gemittelte Werte $\bar{\theta}_0$ und $\bar{\theta}_T$ zu allen Datensätzen bilden. Wiederum ist es sinnvoll, Wichtungsfaktoren w_1 einzuführen, die die Güte eines Datensatzes berücksichtigen. Mit der Definition

$$w_e = \frac{n_e \cdot \frac{d^2\sigma_1}{d\theta_0}}{\sigma_1} \quad \text{A.61}$$

erhalt man :
$$\bar{\bar{\theta}}_0 = \frac{\sum w_e \bar{\theta}_{0,e}}{\sum w_e} \quad \text{A.62}$$

und
$$\bar{\bar{\theta}}_T = \frac{\sum w_e \cdot \bar{\theta}_{T,e}}{\sum w_e} \quad \text{A.63}$$

Die Gleichungen A.62 und A.63 ergeben sich, wenn man

$$\bar{\theta} = \bar{\theta}_0 + T \cdot \bar{\bar{\theta}}_T$$

ansetzt und Thetawerte aus den $\bar{\theta}_1$ für jede Temperatur mittelt.

Die Standardabweichungen σ_1 und σ_2 können nun wiederum durch eine Taylorentwicklung in Bezug auf die neuen Thetawerte $\bar{\bar{\theta}}_0$ und $\bar{\bar{\theta}}_T$ korrigiert werden. Es ist

$$\begin{aligned} \bar{\bar{\sigma}}_{1,e} = & \sigma_{1,e} + \frac{1}{2} \cdot \frac{d^2 \sigma_1}{d \theta_0^2} (\bar{\theta}_0 - \bar{\theta}_{0,e})^2 + \frac{1}{2} \frac{d^2 \sigma_1}{d \theta_T^2} (\bar{\theta}_T - \bar{\theta}_{T,e}) + \\ & + \frac{d^2 \sigma_1}{d \theta_0 d \theta_T} (\bar{\theta}_0 - \bar{\theta}_{0,e})(\bar{\theta}_T - \bar{\theta}_{T,e}) \end{aligned} \quad \text{A.64}$$

$$\begin{aligned} \bar{\bar{\sigma}}_{2,e} = & \sigma_{2,e} + \frac{d \sigma_2}{d \theta_0} (\bar{\theta}_0 - \bar{\theta}_{0,e}) + \frac{d \sigma_2}{d \theta_T} (\bar{\theta}_T - \bar{\theta}_{T,e}) + \\ & + \frac{1}{2} \frac{d^2 \sigma_2}{d \theta_0^2} (\bar{\theta}_0 - \bar{\theta}_{0,e}) + \frac{1}{2} \frac{d^2 \sigma_2}{d \theta_T^2} (\bar{\theta}_T - \bar{\theta}_{T,e}) + \\ & + \frac{d^2 \sigma_2}{d \theta_0 d \theta_T} (\bar{\theta}_0 - \bar{\theta}_{0,e})(\bar{\theta}_T - \bar{\theta}_{T,e}) \end{aligned} \quad \text{A.65}$$

2. Fall : isotherme Datensätze

Hier unterscheidet sich die Auswertung einzelner Datensätze nicht vom temperaturunabhängigen Fall. Die Berechnung von $\bar{\theta} = \bar{\theta}_0 + T \cdot \bar{\theta}_T$ aus allen Datensätzen erfordert jedoch eine gesonderte Behandlung. Das Ziel ist, die bei verschiedenen Temperaturen ermittelten θ -Werte durch eine Gerade anzugleichen, wobei wieder die Wichtung Berücksichtigung finden soll.

Mathematisch formuliert lautet diese Bedingung

$$P = \sum [(\bar{\theta}_0 + T_e \bar{\theta}_T - \bar{\theta}_e) w_e]^2 \quad \text{A.66}$$

soll minimal werden. Dies entspricht den oben aufgestellten Forderungen.

$$\text{Aus} \quad \frac{dP}{d\bar{\theta}_0} = 0 \quad \text{A.67}$$

$$\text{und} \quad \frac{dP}{d\bar{\theta}_T} = 0 \quad \text{A.68}$$

läßt sich erneut ein lineares Gleichungssystem aufstellen, als dessen Lösung sich $\bar{\theta}_0$ und $\bar{\theta}_T$ ergibt.

Man erhält :

$$\bar{\theta}_T = \frac{(\sum w_e^2)(\sum T_e \bar{\theta}_e w_e^2) - (\sum \bar{\theta}_e w_e^2)(\sum T_e w_e^2)}{(\sum w_e^2)(\sum T_e^2 w_e^2) - (\sum T_e^2)^2} \quad \text{A.69}$$

$$\text{und} \quad \bar{\theta}_0 = \frac{\sum \bar{\theta}_e w_e^2 - \bar{\theta}_T (\sum T_e w_e^2)}{(\sum w_e^2)} \quad \text{A.70}$$

Die weitere Auswertung schließt dann wieder an den Fall temperaturunabhängiger θ -Werte an, mit dem Unterschied, daß bei der Berechnung der σ_1 und σ_2 , θ durch $\theta_0 + T_1 \cdot \theta_T$ ersetzt werden muß.

Anhang B: Konvergenzverbesserung und zur Erhöhung der Rechengeschwindigkeit bei der Phasengleichgewichtsberechnung

B.1 Einleitung

Für die erfolgreiche Modellsuche hat die sichere Konvergenz der verwendeten Algorithmen eine große Bedeutung. Kann für einen Parametersatz nicht bei allen experimentellen Punkten Konvergenz erzielt werden, ist eine Auswertung dieses Satzes nicht möglich. Dies stört den Iterationsprozeß im Simplexverfahren, die Auffindung des Minimums kann erschwert oder ganz verhindert werden.

Auch für die anderen Programme ist ein gutes Konvergenzverhalten vorteilhaft. Es lassen sich dann Aufgabenstellungen rechnen, die sonst nur schwierig zugänglich sind. Dazu gehören die Berechnung der Lage der kritischen Punkte in Mischungen, die Bestimmung von Flüssig-Flüssig-Gleichgewichten über große Temperaturbereiche, die Ermittlung von Phasengleichgewichten bei sehr tiefen und hohen Drucken, Flashrechnungen usw.

Bei wässrigen Systemen erwiesen sich die Konvergenzprobleme als besonders gravierend. Diese Probleme traten bei Wasser-Kohlenwasserstoffsystemen auf, und als Ursache ist die geringe gegenseitige Löslichkeit dieser Substanzen zu nennen. Als weiterer Grund sind die Parameter des Wassermodells zu nennen, die häufig bei der Modellsuche besonders große oder kleine Werte annahmen. So stellte sich beispielsweise ein kritischer Druck von über 600 bar bei dem Monomer eines Reinstoffmodells ein. Unabhängig von diesem Zahlenwert konnte das Modell die experimentellen Daten gut beschreiben. Weitere Schwierigkeiten bereiteten Modelle, bei denen sehr große Assoziate zugelassen wurden. Dies geschah, da für Wasser ein hoher Assoziationsgrad vermutet wurde.

Ein weiterer Vorteil eines sicheren Konvergenzverhaltens liegt in der Erhöhung der Rechengeschwindigkeit. Es werden weniger Iterationsschritte benötigt. Dies wirkt sich unmittelbar auf die Rechenzeit aus. Kleinere Rechenzeiten führen zu kürzeren Antwortzeiten des verwendeten Rechners und zu einer Senkung der CPU-Kosten.

Im folgenden Abschnitt werden grundlegende Ideen zur Konvergenzverbesserung und zur Erhöhung der Rechengeschwindigkeit erläutert. Sie betreffen im ersten Teil das physikalische und chemische Gleichgewicht im allgemeinen, dann wird auf die Auswahl verbesserter Startwerte eingegangen. Im dritten Teil werden Maßnahmen erläutert, die nur in einem der drei Programme PHABER, THETAN oder MOBEST angewendet wurden.

B.2 Verbesserung des Rechenalgorithmus bezüglich Konvergenz und Rechengeschwindigkeit

B.2.1 Iterationsebenen

Die Bestimmung eines Punktes des physikalischen Gleichgewichtes spielt sich auf verschiedenen Iterationsebenen ab. Auf jeder Ebene werden Parameter iterativ bestimmt, die auf der nachst höheren Ebene für den dort ablaufenden Iterationsprozeß benötigt werden. Vier Ebenen können unterschieden werden (siehe auch /11,14,15,17/).

Auf Ebene 1 wird der Druck P oder die Temperatur T durch ein Sekantenverfahren (=Regula falsi) variiert und berechnet. Die Zielfunktion f wird aus den Summen der Konzentrationen in beiden Phasen bestimmt. Sowohl in der Gas- als auch in der Flüssigphase müssen sich die Konzentrationen zu 1 addieren, d.h.

$$f = \sum_i^N x_i - \sum_i^N J_i \quad (\text{B.1})$$

muß Null sein. P oder T wird so lange verändert bis $f = 0$ erfüllt ist.

Auf Ebene 2 werden die physikalischen Gleichgewichtsfaktoren k_i (Gleichung 2.6) iteriert. Umgesetzt wurden hier Gleichungen 2.5 und 2.6. Anwendung findet ein Einsetzverfahren. Einsetzverfahren heißt, Gleichungen 2.5 und 2.6 werden so zu Ausdrücken $f_i(k_i)$ umgeformt, daß die Berechnung der $f_i(k_i)$ genauere Näherungswerte $\tilde{k}_i$ für die physikalischen Gleichgewichtskonstanten ergibt. Also

$$\tilde{k}_i = f_i(k_i) \quad (\text{B.2})$$

$\tilde{k}_i$ kann dann wieder in Gleichung (B.2) eingesetzt werden. So erhält man erneut verbesserte Werte für die physikalische Gleichgewichtskonstante.

Ebene 3 ist vergleichbar mit Ebene 2. Statt der physikalischen werden jedoch die chemischen Gleichgewichtskonstanten ck_i bestimmt. Wieder wird mit einem Einsetzverfahren gearbeitet. Programmiert sind Gleichungen 2.14 und 2.15.

Auf der untersten Ebene 4 werden die Monomerkonzentrationen aller beteiligten assoziierenden Komponenten iteriert. Die Monomerkonzentrationen und die chemischen Gleichgewichtskonstanten bestimm-

men gemeinsam die reale und damit die analytische Zusammensetzung der Flüssigkeit. Die analytischen sind diejenigen Konzentrationen, die von einem Experimentator gemessen werden können. Die Bestimmung der genauen realen Zusammensetzung gelingt ihm gewöhnlich nicht. Die analytischen Konzentrationen entsprechen rechnerisch den Zahlenwerten, die man erhielte, wenn alle Oligomere zu Monomeren zerfallen würden.

Die Monomerkonzentrationen werden auf Ebene 4 solange variiert, bis die vorgegebene analytische Zusammensetzung eingehalten wird. Zum Einsatz kommt ein "quadratisches" Newtonverfahren. Statt einer Geraden wie beim einfachen Newtonverfahren wird hier eine Parabel zur Approximation der Zielfunktion verwendet. Die Bestimmungsgroßen der Parabel erhält man durch Entwicklung der Zielfunktion nach Taylor bis zum Glied zweiter Ordnung und anschließender Inversion des Näherungsausdruckes. Ein quadratisches Newtonverfahren gewährleistet eine erheblich schnellere Konvergenz.

B.2.2 Dämpfungmaßnahmen

Dämpfungmaßnahmen wurden bereits von Moorwood und Kolasinska /15,16/ eingeführt, um das Konvergenzverhalten zu verbessern. Mit ihnen lassen sich Oszillationen ausschalten, d.h. ein Hin- und Herpendeln der Iterationsvariablen um die richtige Lösung. Mit ihnen kann auch vermieden werden, daß die Iterationsvariablen in unrealistische Bereiche springen. Zwei Methoden werden eingesetzt:

- 1) Schrittweitenbegrenzung
- 2) echte Dämpfung.

Im ersten Fall werden für die Iterationsvariablen maximale Veränderungen festgesetzt, die sie pro Iterationsschritt nicht überschreiten dürfen. Im zweiten Fall werden die Iterationsvariablen $X_{i,neu}$ nach Anwendung der Iterationsgleichungen mit den Ergebnissen $X_{i,alt}$ des vorausgegangenen Iterationsschrittes gemischt:

$$X_{i,neu} = (1 - D) \cdot X_{i,neu} + D \cdot X_{i,alt} \quad (B.3)$$

D ist der Dämpfungsfaktor; es gilt $0 < D < 1$.

Der große Nachteil von Dämpfungsmethoden ist die damit verbundene massive Erhöhung der Rechenzeit. Sie können deshalb nicht vorbeugend zur Konvergenzverbesserung herangezogen werden, sondern müssen gezielt eingesetzt werden. In den vorliegenden Programmen werden Dämpfungsmethoden im Sekantenverfahren in der 1. Itera-

tionsebene eingesetzt. Die maximale Schrittweite wird hier begrenzt. Der Grenzwert richtet sich nach dem Typ der Iterationsvariablen (Druck, Temperatur, usw.). Um die Rechenzeiten nicht zu sehr in die Höhe wachsen zu lassen, ist die maximale Schrittweite selbstkorrigierend angelegt, d.h. sie kann sich während des Iterationsprozesses selbst vergrößern.

Dampfungsmaßnahmen finden außerdem bei der Berechnung des chemischen Gleichgewichts (3. Ebene) Anwendung. Es wird hier mit einem Dampfungsfaktor $D = 0.5$ gearbeitet. Das Dampfungsverfahren schaltet sich jedoch erst ab dem 50. Iterationsschritt ein, denn nur wenn das chemische Gleichgewicht nach 50 Iterationsschritten noch nicht konvergiert hat, ist anzunehmen, daß Oszillationen auftreten. Gewöhnlich konvergiert das chemische Gleichgewicht in weniger als 10 Iterationsschritten. Diese Ergänzung im chemischen Gleichgewicht führt vor allem zu Konvergenzverbesserungen bei Solvatationsrechnungen in wässrigen Systemen.

Zu den Dampfungsmaßnahmen müssen auch Schritte gerechnet werden, die zur Konvergenzsicherung auf der 4. Ebene ergriffen wurden. Die dort untersuchte Funktion hat einen stark exponentiellen Verlauf; die Funktionswerte bewegen sich von -1 bis $+\infty$. Bei geringen Monomerkonzentrationen ist der Verlauf der Funktion sehr flach, bei hohen Konzentrationen steigt sie sehr steil an. Gesucht ist die Nullstelle der Funktion.

Um Sprünge aus dem flachen Bereich zu zu hohen Konzentrationen zu vermeiden, werden die Konzentrationen für Funktionswerte < -0.9 zunächst verdoppelt. Für sehr hohe Funktionswerte $> 10^8$ werden die Konzentrationen dagegen auf 66% ihres Ausgangswertes reduziert. Letzteres geschieht, um mit der Iterationsvariablen in einen Bereich zu kommen, in dem ein sinnvoller Einsatz des Newtonverfahrens möglich ist.

Alle Maßnahmen zur Konvergenzverbesserung auf der 4. Ebene, auch die im nächsten Abschnitt diskutierten, ermöglichen die Einbeziehung von großen Oligomeren.

B.2.3 Verbesserte Funktionsapproximation und damit verbundene Maßnahmen zur Konvergenzsicherung

Wie bereits gesagt, wird auf der 4. Ebene die untersuchte Funktion nicht durch einen linearen, sondern durch einen quadratischen Ausdruck approximiert. Bei der Berechnung dieses quadratischen Ausdruckes können sehr große Zahlen auftreten, die voneinander subtrahiert werden müssen. Dadurch kann es geschehen, daß die Rechengenauigkeit der verwendeten Rechananlage über-

schritten wird, da jede Zahl nur mit einer beschränkten Zahl von Dezimalstellen dargestellt wird. (An der Cyber 845 des Reg. Rechenzentrums Erlangen-Nürnberg werden 14 Dezimalstellen zur Darstellung einer Fließkommazahl verwendet.) Deshalb wurde auf dieser Ebene ein Algorithmus eingeführt, der solche Probleme erkennen und notigenfalls auf das lineare Newtonverfahren umschalten kann. Dazu werden alle in Frage kommenden Terme auf ihre Größe hin abgefragt.

Eine verbesserte Funktionsapproximation läßt sich auch auf der 1. Ebene im Sekantenverfahren anwenden. Statt einer Geraden zur Abschätzung des Nulldurchganges der Funktion wurde eine Parabel verwendet. Der Verlauf der Parabel wird durch Auswertung dreier Funktionswerte ermittelt. Damit läßt sich zwar das Konvergenzverhalten nicht verbessern, die Rechenzeiten werden jedoch um 10 - 30% gesenkt.

Eine Verringerung der Rechenzeiten wird auch durch Logarithmierung der Funktion B.1 erreicht:

$$\tilde{f} = \ln(f+1) \quad (B.4)$$

Die Funktion f zeigt immer einen exponentiellen Verlauf, falls der Druck oder die Temperatur Iterationsvariablen sind. Durch Logarithmieren von f entsteht eine einfachere funktionale Abhängigkeit. Der Rechenzeitgewinn liegt wieder im Bereich zwischen 10% und 30 %.

B.2.4 Ausschaltung der 2. Iterationsebene

Für die meisten Probleme genügt es, auf Ebene 2 nur einen Iterationsschritt zuzulassen. Auch dadurch wird die Rechengeschwindigkeit sehr stark erhöht. Andererseits nimmt dadurch die Anzahl der Fälle ab, bei denen Konvergenz erzielt werden kann. Probleme ergeben sich in der Umgebung der kritischen Punkte von Reinstoffen bzw. Mischungen und besonders bei Rechnungen, in denen $VER > 0$ (z.B. bei Flashrechnungen) gesetzt ist.

Sinnvoll wäre eine Methode, die nur dann die 2. Iterationsebene einschaltet, wenn dies nötig ist. Um dies zu erreichen, wurde in der 1. Ebene ein Algorithmus eingebaut, der Instabilitäten des Sekantenverfahren erkennen und dann den Iterationsprozeß der 2. Ebene starten kann.

Als Instabilitäten werden unsystematische Schwankungen der Iterationsvariablen X verstanden: Die Variation ΔX mit

$$\Delta X = X_{\text{alt}} - X_{\text{neu}}$$

muß während des Iterationsprozesses bei 4 verschiedenen Iterationsschritten den Wert des vorausgegangenen Iterationsschrittes überschreiten. Mit dieser Methode ließen sich gute Erfolge erzielen.

In der 2. Ebene genügt es, die Maximalzahl der Iterationsschritte auf 10 zu begrenzen.

B.3 Startwerte

Gute Startwerte erhöhen sowohl die Rechengeschwindigkeit als auch die Konvergenzsicherheit. Startwerte müssen für die realen und analytischen Zusammensetzungen beider Phasen und für die Anpassvariable (s. Abschnitt 3.1) angegeben werden. Startwerte lassen sich mit Hilfe von speziellen Routinen abschätzen, die einfache thermodynamische Beziehungen wie das Raoult'sche Gesetz ausnutzen. Die Verwendung dieser nicht immer zuverlässigen Routinen ist jedoch nur dann vonnöten, wenn Phasengleichgewichte für einzelne unabhängige Punkte berechnet werden müssen. Ist man an Phasengleichgewichten interessiert, die sich durch die systematische Variation eines Parameters unterscheiden, ist es besser, die Ergebnisse eines Punktes als Startwerte für den nächsten Punkt zu verwenden. Noch bessere Resultate lassen sich durch Einsatz eines Extrapolationsverfahrens erzielen. Dazu wird in dieser Arbeit ein Polynom 3. Grades verwendet. Es wertet die Ergebnisse der letzten 4 Phasengleichgewichtspunkte aus und schätzt die Konzentrationen, Drucke usw. des folgenden Punktes ab. Damit lassen sich die Rechenzeiten im Durchschnitt halbieren, und die Berechnung von Kurven im Bereich kritischer Punkte, tiefer und hoher Drucke und über weite Temperaturbereiche wird erheblich unproblematischer.

(Natürlich kann das kubische Polynom erst ab mindestens 5 Phasengleichgewichtspunkten angewandt werden, vorher muß das Einsetzverfahren, das Raoult'sche Gesetz oder andere Verfahren verwendet werden.)

B.4 Spezielle Konvergenzmaßnahmen

1. PHABER. Ab dem 4. Punkt einer Phasengleichgewichtskurve wird immer mit dem kubischen Polynom extrapoliert, treten Konvergenzschwierigkeiten auf, wird die Schrittweite automatisch halbiert.

Zwischen 1. und 4. Punkt werden als Startwerte die Ergebnisse des vorausgegangenen Punktes verwendet.

Beim 1. Punkt werden Startwerte durch spezielle Routinen abgeschätzt /17/. Dies reicht jedoch oft nicht aus. Ein spezieller Algorithmus testet deshalb systematisch Startwerte der Anpassvariablen aus einem definierten Bereich, bis Konvergenz eintritt.

2. THETAN. Das Konvergenzverhalten in THETAN ist relativ unproblematisch. Startwerte werden nie extrapoliert, sondern es werden immer die Ergebnisse des vorausgegangenen Punktes verwendet. Könnte beim letzten Punkt keine Konvergenz erzielt werden, werden die Resultate des zweitletzten Punktes benutzt, usw.

Auf der 1. Iterationsebene wird als maximale Variation des θ -Wertes 0,1 zugelassen. Der θ -Wert darf den Bereich -0,8, +1,0 nicht überschreiten.

3. MOBEST. Entlang der Dampfdruckkurve werden ab dem 4. Dampfdruckpunkt Startwerte immer mit Hilfe des kubischen Polynoms extrapoliert. Nur dadurch ist es möglich auch Dampfdrucke in der Gegend des kritischen Punktes zu bestimmen. Voraussetzung sind nach steigender Temperatur angeordnete Dampfdruckpunkte. Kann trotz Extrapolation keine Konvergenz erzielt werden, wird ein 2. Berechnungsversuch unternommen. Dazu werden als Startwerte die Ergebnisse des vorausgegangenen Punktes verwendet. In manchen Fällen lassen sich dann Dampfdrucke berechnen. (Erfahrungsgemäß ist es bei der Bestimmung von Drucken sinnvoll, den Startdruck etwas zu niedrig zu wählen. Dies ist aber der Fall, wenn man als Startwert den Dampfdruck des vorausgegangenen Punktes wählt.)

Für die Punkte 2-4 werden immer die Ergebnisse der nachsttieferen Siedetemperatur verwendet.

Wird das allererste Mal, d.h. beim ersten Iterationsschritt im Simplexverfahren, ein Parametersatz für das Reinstoffmodell ausgewertet, müssen für den ersten Dampfdruckpunkt Startwerte mit Hilfe der Startroutinen ermittelt werden. Später werden hier immer die Ergebnisse des vorletzten Parametersatzes verwendet. Führt dieser Parametersatz an irgendeiner Stelle zu Divergenz, werden die Resultate des zweitletzten Parametersatzes herangezogen, usw. Dieses Vorgehen ist erheblich zuverlässiger als ein erneuter Aufruf der Startroutinen.

Startkonzentrationen für die Berechnung des kritischen Punktes werden beim ersten Aufruf des entsprechenden Programmteiles "CP" abgeschätzt; später werden als Startwerte die Ergebnisse der letzten Parameterauswertung verwendet.

CP benötigt ferner Startwerte für das reale kritische Molvolumen. Es sollte etwas größer sein (ca. 50%) als der tatsächliche experimentelle Wert. Da jedoch der Assoziationsgrad am kritischen Punkt für ein gegebenes Modell gewöhnlich nicht bekannt ist, kann die Abschätzung Schwierigkeiten bereiten. Der gewählte Wert sollte auch nicht zu groß sein, da sich für zunehmenden Abstand des Startwertes vom experimentellen Wert Konvergenzverhalten und Konvergenzgeschwindigkeit wieder verschlechtern. Das Programm umgeht diese Schwierigkeit, indem es maximal drei Berechnungsversuche mit jedesmal erhöhtem Volumen startet.

Zur Berechnung des kritischen Punktes müssen für eine Reihe von Parametern die zweiten Ableitungen nach dem Volumen bestimmt werden /15/. Diese Ableitungen werden näherungsweise unter Zuhilfenahme von Ergebnissen des chemischen Gleichgewichtes bestimmt. Damit für die Ableitungen zuverlässige Werte ermittelt werden können, müssen die Ergebnisse des chemischen Gleichgewichtes sehr genau vorliegen. Empfehlenswert ist es, das Abbruchkriterium im chemischen Gleichgewicht um den Faktor 10^{-7} kleiner zu setzen, als das Abbruchkriterium in CP.

Ein Dämpfungsfaktor von 0.2 sichert weiterhin die stabile Konvergenz bei der Berechnung des kritischen Punktes.

Anhang C

Anwendung von Korrelationen zur Ermittlung von Modellparametern

Durch Anwendung von Korrelationsgleichungen für die Zustandsgleichungsparameter $a_{c,i}$, b_i und κ_i läßt sich die Zahl der freien Parameter bei der Modellsuche erniedrigen. Folgende Korrelationen finden im Programm MOBEST Verwendung :

$$b_i = e_1 + e_2 \cdot v_i \quad \text{C. 1}$$

$$a_{c,i} = e_3 \cdot b_i^{e_4} \quad \text{C. 2}$$

und

$$\kappa_i = \frac{e_5 \cdot b_i^{e_6} - 1}{1 - \sqrt{0,7}} \quad \text{C. 3}$$

Der Glq. C.1 liegt die Annahme zu Grunde, daß das Kovolumen linear von der Zahl der gleichartigen Moleküle abhängt, die ein Oligomer bilden. Die Gleichung C.2 wurde gewählt, da die Erfahrung zeigt, daß bei Kohlenwasserstoffen und vielen verwandten Stoffen die logarithmische Auftragung von $\ln(a_c)$ gegen $\ln(b)$ eine Gerade

$$\ln(a_{c,i}) = f_1 \cdot \ln(b_i) + f_2 \quad \text{C. 4}$$

ergibt. Auflösung von C.4 nach a_i ergibt Ausdruck C.2. f_1 und f_2 stellen Konstanten dar.

Nun hängt nicht nur $\ln(a_c)$, das in der Zustandsgleichung

$$p = \frac{RT}{V - b_i} - \frac{a_i(T)}{V^2 + u b_i V + (1 - u) b_i^2} \quad \text{C. 5}$$

dem $\ln(a_1(T))$ bei $T = T_c$ (= kritischer Temperatur) entspricht, linear von $\ln b_1$ ab, sondern auch die $a_1(T_r)$ bei niedriger reduzierter Temperatur T_r . Wählt man willkürlich $T_r = 0,7$, läßt sich hieraus die dritte Korrelation für κ_i herleiten :

Aus

$$a_i(T_r = 0,7) = a_i(T_r = 1) \cdot (1 + \kappa_i(1 - T_r))^2 \quad \text{C. 6}$$

erhält man nach Ersetzen der a_i durch Funktionen von b_i entsprechend Glg. C.2 :

$$f_3 \cdot b_i \cdot f_4 = f_5 \cdot b_i^{f_6} (1 + K_i (1 - T_r))^2 \quad \text{C. 7}$$

Umformen ergibt :

$$\left[\frac{f_3 \cdot b_i^{f_4}}{f_5 \cdot b_i^{f_6}} \right]^{1/2} - 1 = K_i (1 - T_r) \quad \text{C. 8}$$

$$\frac{\left[\frac{f_3}{f_5} \right]^{1/2} \cdot b_i^{(f_4 - f_6) \cdot \frac{1}{2}} - 1}{1 - T_r} = K_i \quad \text{C. 9}$$

Faktor und Exponent beim b_i lassen sich wieder durch Konstanten ersetzen, damit folgt Glg. C.3 . Korrelationen lassen sich auch für die Bildungsentropie S_i und die Bildungsenthalpie aufstellen. Nimmt man an, daß beide Größen proportional zu der Anzahl der Wasserstoffbrückenbindungen sind, kommt man zu folgenden Ausdrücken :

$$S_i = (v_i - 1) \cdot e_7 \quad \text{C.10}$$

und $H_i = (v_i - 1) \cdot e_8 \quad \text{C.11}$

Erfahrungsgemäß erhält man jedoch eine gute Verbesserung der Modelle, wenn man die rechten Seiten der Glgen. C.10 und C.11 durch quadratische Ausdrücke ersetzt :

$$S_i = (v_i - 1) \cdot e_7 + (v_i - 1)^2 \cdot e_9 + e_{11} \quad \text{C.12}$$

$$H_i = (v_i - 1) \cdot e_8 + (v_i - 1)^2 \cdot e_{10} + e_{12} \quad \text{C.13}$$

ANHANG D, WASSER- UND KREUZASSOZIATIONSMODELLE

ABKÜRZUNGEN:

N MONOMERZAHL
N(I,J) MONOMERZAHL IN DER REIHENFOLGE MISCHUNGSPARTNER VON WASSER,
WASSER
TC KRITISCHE TEMPERATUR
PC KRITISCHER DRUCK
OMEGA AZENTRISCHER FAKTOR
DS STANDARDREAKTIONSENTROPIE BEI 1 BAR
DH STANDARDREAKTIONSENTHALPIE
DSDIFF BINARER ANPASSPARAMETER - VERSCHIEBEPARAMETER ZUR KORREKTUR
DER DS-WERTE (S. ABSCHNITT 8.4)

1 4-14 WASSERREINSTOFFMODELL

N	TC [K]	PC [BAR]	OMEGA	-DS [KJ/MOL/K]	-DH [KJ/MOL]
1	599.08	424.46	.1965	.0000	.00
4	719.00	61.92	.8883	.2702	79.00
14	1444.39	27.49	1.2543	1.2131	283.11

1-4 WASSERREINSTOFFMODELL

N	TC [K]	PC [BAR]	OMEGA	-DS [KJ/MOL/K]	-DH [KJ/MOL]
1	581.69	285.56	.1204	.0	.00
4	743.87	62.39	.7532	.2867	86.84

FURFURAL - WASSER
FURFURALMODELL VON KOLASINSKA /236/

N(I,J)	TC [K]	PC [BAR]	OMEGA	-DS [KJ/MOL/K]	-DSDIFF	DH [KJ/MOL]
1 0	654.85	55.05	.3867	.0000	.0000	.00
0 1	581.69	285.56	.1204	.0000	.0000	.00
2 0	733.20	26.43	.1687	.1035	.0000	18.96
3 0	936.55	18.17	.6224	.1695	.0000	38.03
0 4	743.87	62.39	.7532	.2867	.0000	86.84
1 1	697.54	38.35	.5091	.0000	.0000	.00

ANILIN - WASSER
ANILINMODELL VON KOLASINSKA /236/

N(I,J)	TC [K]	PC [BAR]	OMEGA	-DS [KJ/MOL/K]	-DSDIFF	DH [KJ/MOL]
1 0	681.33	50.34	.3518	.0000	.0000	.00
0 1	581.69	285.56	.1204	.0000	.0000	.00
2 0	981.94	30.58	.4020	.1055	.0000	20.73
0 4	743.87	62.39	.7532	.2867	.0000	86.84
1 1	861.29	46.64	.5112	.0000	.0000	.00

PHENOL - WASSER
PHENOLMODELL VON KOLASINSKA /236/

N(I,J)	TC [K]	PC [BAR]	OMEGA	-DS [KJ/MOL/K]	-DSDIFF	DH [KJ/MOL]
1 0	538.22	39.16	.3469	.0000	.0000	.00
0 1	581.69	285.56	.1204	.0000	.0000	.00
2 0	840.32	23.19	.4303	.1027	.0000	32.52
0 4	743.87	62.39	.7532	.2867	.0000	86.84
1 1	723.14	36.34	.5180	.0000	.0000	.00

METHANOL - WASSER

METHANOLMODELL VON PESCHEL /17/

N(I,J)		TC [K]	PC [BAR]	OMEGA	-DS [KJ/MOL/K]	-DSDIFF	-DH [KJ/MOL]
1	0	497.00	81.29	.4371	.0	.0	.00
0	1	581.69	285.56	.1204	.0	.0	.00
4	0	634.70	33.55	.4253	.3184	.0	94.52
12	0	979.40	11.12	.8701	1.1253	.0	312.82
0	4	743.87	62.39	.7532	.2867	.0	86.84
1	3	745.50	48.18	.8055	.2712	.0065	79.42
2	1	657.40	41.81	.6532	.1985	.0019	57.17
4	1	734.95	25.14	.7283	.4206	.0019	121.13
6	1	789.57	18.43	.7654	.6527	.0019	188.82
8	1	832.83	14.73	.7907	.8317	.0019	246.51
2	2	722.65	37.81	.7705	.2748	.0065	79.02

ACETON - WASSER

ACETONMODELL VON PESCHEL /17/

N(I,J)		TC [K]	PC [BAR]	OMEGA	-DS [KJ/MOL/K]	-DSDIFF	-DH [KJ/MOL]
1	0	476.14	47.40	.3051	.0	.0	.00
0	1	581.69	285.56	.1204	.0	.0	.00
2	0	572.08	24.33	.4382	.0902	.0	19.83
3	0	643.75	24.92	.6067	.1662	.0	34.11
0	4	743.87	62.39	.7532	.2867	.0	86.84
1	1	606.52	47.92	.5092	.0834	.0	22.18
1	3	752.67	38.53	.8028	.3143	.0	83.57

ETHANOL - WASSER

ETHANOLMODELL VON PESCHEL /17/

N(I,J)	TC [K]	PC [BAR]	OMEGA	-DS [KJ/MOL/K]	-DSDIFF [KJ/MOL/K]	-DH [KJ/MOL]
1 0	490.06	51.21	.1855	.0	.0	.00
0 1	581.69	285.56	.1204	.0	.0	.00
4 0	833.45	21.38	.4310	.3135	.0	82.08
12 0	1286.80	11.19	.7471	1.2070	.0	322.37
0 4	743.87	62.39	.7532	.2867	.0	86.84
1 3	822.64	44.82	.7085	.2719	.0126	75.68
2 1	782.24	36.91	.4917	.1974	.0068	52.45
4 1	931.14	22.75	.6001	.4175	.0068	110.35
8 1	1135.57	13.91	.7172	.8681	.0068	235.19
2 2	847.37	34.11	.6353	.2888	.0126	77.80

PYRIDIN - WASSER

PYRIDINMODELL VON LEONARD /236/

N(I,J)	TC [K]	PC [BAR]	OMEGA	-DS [KJ/MOL/K]	-DSDIFF [KJ/MOL/K]	-DH [KJ/MOL]
1 0	594.29	53.49	.2657	.0000	.0000	.00
0 1	599.08	424.46	.1965	.0000	.0000	.00
2 0	748.65	35.04	.4373	.0863	.0000	16.50
0 4	719.00	61.92	.8883	.2702	.0000	79.00
0 14	1444.39	27.49	1.2543	1.2131	.0000	283.11
2 5	1265.66	30.10	.9813	.5541	.0000	100.04
2 2	968.30	32.22	.7220	.2336	.0000	44.77
3 1	911.83	23.76	.6718	.2163	.0144	46.06
2 1	849.76	32.62	.5959	.1563	.0144	29.44
2 4	1174.92	30.88	.9087	.4530	.0000	81.99

N(I,J)		TC [K]	PC [BAR]	OMEGA	-DS [KJ/MOL/K]	-DSDIFF [KJ/MOL]	-DH [KJ/MOL]
1	0	601.88	73.44	.4891	.0000	.0000	.00
0	1	581.69	285.56	.1204	.0000	.0000	.00
2	0	609.73	37.75	.0079	.1494	.0000	59.84
3	0	642.18	21.57	.4946	.2492	.0000	94.30
0	4	743.87	62.39	.7532	.2867	.0000	86.84
1	1	620.94	51.44	.4743	.0980	.0000	37.73
1	4	819.74	37.12	.8278	.3652	.0000	111.36
2	1	686.38	32.69	.3966	.2550	.0000	93.46

Anhang E: Die Korrelation für die physikalischen Parameter von Kreuzassoziaten

Sei N_1 die Gesamtzahl der Oligomere, aus dem sich das erste Assoziationsmodell zusammensetzt, seien $a_{1,i}(T_r=1.0)$, $a_{1,i}(T_r=0.7)$ und $b_{1,i}$ die dazugehörigen Parameter der Oligomere. $n_{1,i}$ gebe die Zahl der Monomere im betrachteten Oligomerian. Seien ferner N_2 , $a_{2,i}(T_r=1.0)$, $a_{2,i}(T_r=0.7)$, $b_{2,i}$ und $n_{2,i}$ die entsprechenden Parameter des zweiten Modells.

Gesucht sind die Größen $a_{\nu-\mu}(T_r=1.0)$, $a_{\nu-\mu}(T_r=0.7)$, $b_{\nu-\mu}$ des Kreuzoligomers $\nu-\mu$, das sich aus ν Monomeren der einen und μ Monomeren der anderen Substanz zusammensetzen soll.

Die Korrelation ist für $a_{\nu-\mu}(T_r=1.0)$ und $a_{\nu-\mu}(T_r=0.7)$ identisch, es genügt deshalb, sie nur einmal anzuführen. Außerdem kann der Klammerausdruck bei $a_{\nu-\mu}$ weggelassen werden.

Für $a_{\nu-\mu}$ wurde folgender Ansatz gewählt:

$$a_{\nu-\mu} = \frac{\nu e_1 + \mu e_2}{\nu + \mu} = \frac{\nu a_{1,1} + \mu a_{2,1}}{\nu + \mu} \quad (E.1)$$

robei

$$1 = \frac{\frac{\sum_i^{N_1} n_{1,i} \cdot \ln \frac{a_{1,i}}{a_{1,1}}}{\sum_i^{N_1} n_{1,i}}}{\sum_i^{N_1} n_{1,i}} \quad (\text{E.2})$$

und

$$e_2 = \frac{\frac{\sum_i^{N_2} n_{2,i} \cdot \ln \frac{a_{2,i}}{a_{2,1}}}{\sum_i^{N_2} n_{2,i}}}{\sum_i^{N_2} n_{2,i}} \quad (\text{E.3})$$

$b_{\nu-\mu}$ wird aus den Reinstoff-b-Werten berechnet:

$$b_{\nu-\mu} = \nu b_1 + \mu b_2 \quad (\text{E.4})$$

mit

$$b_1 = \frac{\sum_i^{N_1} (n_{1,i} \cdot b_{1,i})}{\sum_i^{N_1} n_{1,i}} \quad (\text{E.5})$$

und

$$b_2 = \frac{\sum_i^{N_2} (n_{2,1} \cdot b_{2,i})}{\sum_i^{N_2} n_{2,i}} \quad (\text{E.6})$$

Zur Erklärung: Die Korrelation für die a geht von der Überlegung aus, daß innerhalb der Reinstoffmodelle näherungsweise folgende Beziehungen erfüllt sind.

$$a_{1,i} = a_{1,1} \cdot n_{1,i}^{e_1} \quad (\text{E.7})$$

$$\text{und } a_{2,i} = a_{2,1} \cdot n_{2,i}^{e_2} \quad (\text{E.8})$$

Diese Gleichungen leiten sich wiederum aus Erkenntnissen ab, die Hederer /233/ für aliphatische Reihen gewonnen hat.

Der gleiche Ansatz wird auch für Kreuzoligomere gewählt (vgl. Glg. E.1):

$$a_{v-\mu} = a_1 \cdot (v + \mu)^e \quad (\text{E.9})$$

Dazu werden a_1 und e aus Reinstoffdaten entsprechend der Zusammensetzung der Kreuzoligomere gemittelt.

Die Bestimmung der b_1 und b_2 und der Exponenten e_1 und e_2 geschieht unter besonderer Wichtung der Eigenschaften der hohen Oligomere der reinen Stoffe.

Versuche mit anderen Ansätzen brachten keinen Erfolg. Eine von Peschel /17/ vorgeschlagene Korrelation führte bei Bestimmung des Phasengleichgewichtes zwischen Wasser und Aceton zu einer schlechten Wiedergabe der experimentellen Daten. Bei Verwendung des 1-4-14 Modells traten "Buckel" in den Phasengleichgewichtskurven auf. Bei Verwendung des 1-4 Modells war der Anstieg der Siedelinie beginnend vom Reinstoffdampfdruck des Wassers viel zu flach. Die gleichen Probleme stellten sich in Wasser-Ethanol-Systemen ein, auch wenn sie dort weniger stark ausgeprägt waren. Diese Schwierigkeiten konnten nicht durch eine spezielle Auswahl der Kreuzoligomere behoben werden.

Vermutlich liegt es an der geringen Größe des Wassermoleküls, die

die Neuerstellung der Korrelation für die physikalischen Parameter notwendig machte. Die stark unterschiedlichen a- und b-Werte der Wasser- und der organischen Moleküle erfordern eine sorgfältige Auswahl der verwendeten Gleichungen.

Anhang F: Das Auffinden des Feststoffoligomers und die Berechnung des Zustandsdiagramms

F.1 Startwerte für die Bestimmungsgrößen der Feststoffoligomere

Um einen Parametersatz T_C , p_C , ω , ΔH und ΔS zu finden, der die gestellte Anforderung erfüllt, nämlich die Generierung des experimentell festliegenden Tripelpunkts, sowie der dazugehörigen Volumenänderungen und Schmelzwärmen am Tripelpunkt, ist es zunächst notwendig, einen geeigneten Satz von Startwerten für dieses Feststoffoligomer aufzustellen. Die Startwerte müssen so gewählt werden, daß sich überhaupt zwei Lösungen ergeben. Erst mit einem solchen Parametersatz kann die Simplexroutine gestartet werden. Zwar nimmt die Neigung zur Aufspaltung der Lösung bei Einführung sehr großer Oligomere zu (z.B. 40-mere), jedoch sind zufällig zusammengestellte Parameter selten brauchbar.

Um gute Startwerte zu finden, empfiehlt sich folgendes Vorgehen:

- 1) Statt T_C , p_C , ω , ΔH und ΔS wählt man bei der Eingabe a_C , b , ω , ΔS und $\Delta H/\Delta S$ als Bestimmungsgrößen des Feststoffoligomers.

- 2) Für b wird der Wert

$$b = \frac{\text{Molvolumen des Festkörpers}}{\text{Zahl der Moleküle im Festkörperoligomer}}$$

verwendet.

- 3) Für $\Delta H/\Delta S$ setzt man einen Zahlenwert ein, der geringfügig (ca. 10 °C) über der Tripelpunktstemperatur liegt (s.u.).

- 4) Für a_c und ω verwendet man realistische Werte, die der Größe dieses Assoziats entsprechen. Die Auswahl von a_c und ω ist unkritisch. Man kann sich entweder an den Parametern bereits erstellter Modelle orientieren oder die Beziehung zwischen den Zustandsgleichungsparametern von Hederer /233/ verwenden.
- 5) Dann führt man schrittweise für ΔS immer größere Zahlen ein, bis eine Aufspaltung der Lösung eintritt und sich Dampfdruck- und Sublimationskurve schneiden. Der Schnittpunkt wird dann in der Gegend der experimentellen Tripelpunktstemperatur liegen.

Die Optimierung der Parameter kann anschließend dem Simplexalgorithmus überlassen werden. Man kann jedoch auch weiterhin versuchen, die Lösung "per Hand" zu verbessern. Dies ist besonders einfach, da

der Parameter b im wesentlichen nur ΔV_{LS} beeinflusst und nur sehr gering ΔH_{LS} und T_t verändert,

- die Größe ΔS fast nur auf ΔH_{LS} wirkt, und
- das Verhältnis $\Delta H/\Delta S$ praktisch nur den Tripelpunkt verschiebt und ΔV_{LS} und ΔH_{LS} nur geringfügig modifiziert.

Um diese Eigenschaften der Parameter ΔS und $\Delta H/\Delta S$ zu verstehen, kann man von folgenden Überlegungen ausgehen:

- 1) Bei den Phasengleichgewichtsrechnungen treten zwei Lösungen erfahrungsgemäß dann auf, wenn der Assoziationsgrad AF der kondensierten Phase in einem Temperaturintervall besonders stark abnimmt. Verändert man einen Parameter, der nur auf die Abnahme des Assoziationsgrades AF wirkt (hier ΔS), kommt es irgendwann zum "Aufreißen" der Dampfdruckkurve (s. Abb F.1).
- 2) Die Höhe des Assoziationsgrades, der ja von der Konzentration des Feststoffoligomers abhängt, wird entscheidend von der chemischen Gleichgewichtskonstanten $k_c = x_F/x_1^N$ bestimmt, die die Bildungsreaktion der Feststoffoligomere (Konzentration x_F , Monomerzahl N) aus den Monomeren (Konzentration x_1) beschreibt. Die Größe k_c läßt sich nach Glg. 2.14 durch

$$\ln k_c \cong \Delta S - \frac{\Delta H}{T} \quad (F.1)$$

annähern. ΔS und ΔH sind die Bildungsentropie und -enthalpie

des Feststoffoligomers aus den Monomeren.

- 3) Der Assoziationsgrad nimmt dann besonders stark ab, wenn

$$\frac{d \ln k_c}{dT} \approx \frac{\Delta H}{T^2} \quad (F.2)$$

groß ist, d.h. wenn ΔH große Werte annimmt.

- 4) Wählt man $\Delta H/\Delta S = \text{const} = T_t$, tritt das Aufreißen der Kurve in der Nahe des Tripelpunktes ein. Hier ist

$$\ln k_c \approx \Delta S - \frac{\Delta H}{T} = \frac{\Delta H}{T_t} - \frac{\Delta H}{T} \quad (F.3)$$

Für $T = T_t$ geht $\ln k_c$ durch Null. Nur hier haben Monomere und Feststoffoligomere vergleichbare Konzentrationen. Es ergibt sich ein mittlerer Assoziationsgrad. Bei höheren Temperaturen überwiegen die kleinen Oligomere; der Assoziationsgrad ist niedrig. Bei tieferen Temperaturen finden sich fast nur Feststoffoligomere; der Assoziationsgrad wird durch die Zahl der Moleküle in diesem Assoziat bestimmt.

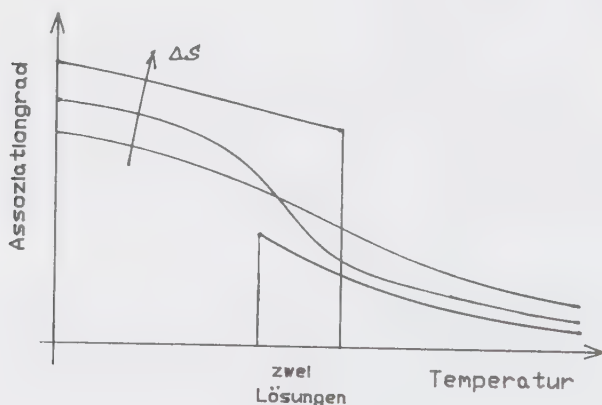


Abb. F.1: Einfluß von ΔS auf den Assoziationsgrad. Bei Vergrößerung von ΔS verändert sich der Assoziationsgrad in einem bestimmten Temperaturintervall immer starker. Schließlich treten zwei Lösungen für das Phasengleichgewicht auf

F.2 Startwerte für die Konzentrationen

Durch die Wahl von Startwerten für die realen Konzentrationen in der kondensierten Phase wird der Typ der Lösung festgelegt. Man erhält entweder ein Fest-Gas- oder ein Flüssig-Gas-Gleichgewicht im Sinne der hier vorgeschlagenen Interpretation.

Die in dieser Arbeit verwendeten Startwerte finden sich in Tabellen F.1 und F.2. Tabelle F.1 bezieht sich auf inerte Stoffe, Tabelle F.2 auf Stoffe, bei denen bereits ein Assoziationsmodell für die Flüssigkeit vorlag (hier Natrium und Wasser).

	Fest-Gas-Gleichgewicht	Flüssig-Gas-Gleichgewicht
Dichte	$x_1 = 0.5$	$x_1 = 1$
Phase	$x_2 = 0.5$	$x_2 = 10^{-10}$
Gasphase	$x_1 = 1$	$x_1 = 1$
	$x_2 = 0$	$x_2 = 0$

Tabelle F.1: Startkonzentrationen zur Berechnung von Fest-Gas- und Fest-Flüssig-Gleichgewichten. Index 1 steht für das Monomer, Index 2 für das Feststoffoligomer.

	Fest-Gas-Gleichgewicht	Flüssig-Gas-Gleichgewicht
Dichte	$x_1 = 1/n$	$x_1 = 10^{-6}$
Phase	.	$x_2 = 1/n$
	.	.
	.	$x_{n-1} = 1/n$
	$x_n = 1/n$	$x_n = 10^{-10}$
Gasphase	$x_1 = 1$	$x_1 = 1$
	$x_2 = 0$	$x_2 = 0$
	.	.
	.	.
	$x_n = 0$	$x_n = 0$

Tabelle F.2: Startkonzentrationen zur Berechnung von Fest-Gas- und Fest-Flüssig-Gleichgewichten bei Vorliegen eines Assoziationsmodells der Flüssigkeit. Die Indizes 1 bis n-1 repräsentieren die Teilchen des

Assoziationsmodells der Flüssigkeit; Index 1 steht für das Monomer, Index n für das Feststoffoligomer.

In der flüssigen Phase können die Startkonzentrationen des Feststoffoligomers nicht gleich Null gesetzt werden, wie es nahe läge. Es treten dann Konvergenzschwierigkeiten auf. Als günstiger erwiesen sich die sehr kleinen Zahlen von 10^{-6} bzw. 10^{-10} .

F.3 Logische Vorgehensweise bei der Schnittpunktsberechnung

Auch wenn in einem Temperaturintervall zwei Lösungen für das Gleichgewicht existieren, bedeutet dies nicht, daß ein physikalisch sinnvoller Schnittpunkt zwischen Sublimations- und Dampfdruckkurve vorhanden ist. Folgendes kann passieren:

- In einem bestimmten Temperaturbereich gibt es zwar zwei Lösungen, die dazugehörigen Kurven schneiden sich jedoch nicht.
- In einem bestimmten Temperaturbereich gibt es zwar zwei Lösungen und die Kurven schneiden sich, jedoch erfolgt der Schnitt der Dampfdruckkurve durch die Sublimationskurve "von oben"; d.h., bei tiefen Temperaturen ist der Sublimationsdampfdruck p_{SV} größer als der Flüssigkeitsdampfdruck p_{LV} .

Neben diesen Schwierigkeiten kommen noch Probleme hinzu, die programmtechnisch bedingt sind: Die Drucke können aus Gründen der Rechenzeit nur für eine Anzahl von diskreten Temperaturwerten bestimmt werden. Das Programm berechnet Sublimations- und Flüssigkeitsdampfdrucke p_{SV} und p_{LV} für steigende Temperaturen und erkennt das Auftreten eines Schnittpunktes daran, daß die Differenz der Drucke $p_{SV} - p_{LV}$ ihr Vorzeichen ändert. Dabei kann es geschehen, daß zwar ein Schnittpunkt existiert, er aber vom Programm nicht gefunden wird, weil das Programm bei der dem Schnittpunkt folgende Temperatur nur noch eine Lösung ermittelt.

Ein funktionsfähiges Programm muß alle diese Fälle erkennen und sinnvoll verwerten können. Daneben soll jedoch auch der Rechenaufwand bei der Schnittpunktsbestimmung minimal sein. So wäre es unsinnig, bei der Schnittpunktssuche immer einen großen Temperaturbereich zu untersuchen, wenn die ungefähre Schnittpunktslage bereits bekannt ist.

Folgende Maßnahmen wurden deshalb ergriffen:

- Das Temperaturintervall ist variabel angelegt. Es wird in Abhängigkeit des Ergebnisses der letzten Schnittpunktssuche berechnet. Mit steigender Iterationszahl des Simplexverfahrens verbessert sich die Differenz zwischen theoretischen Ergebnissen und den experimentellen Vergleichswerten. Je nachdem wie nah der theoretische Tripelpunkt des vorausgegangenen Simplexschrittes am experimentellen Wert war, wird entweder ein großer Temperaturbereich ausgewertet oder nur die nähere Umgebung des experimentellen Tripelpunktes untersucht.
- Wird in dem vorgegebenen Temperaturintervall kein Schnittpunkt gefunden, existieren jedoch bei wenigstens zwei benachbarten Temperaturen jeweils zwei Lösungen, schätzt das Programm selbständig die Lage des Schnittpunktes ab. Dort kann dann mit der genauen Schnittpunktsbestimmung fortgefahren werden.
- Alle anderen Fälle werden durch eine entsprechende Funktionswertbildung abgehandelt (siehe Abschnitt F.5).

F.4 Iterative Schnittpunktsberechnung zwischen Sublimations- und Dampfdruckkurve

Erkennt das Programm, daß sich Sublimations- und Dampfdruckkurve überkreuzen, stellt sich die Aufgabe, die genaue Tripelpunktstemperatur T_t zu berechnen.

Eine naheliegende Möglichkeit besteht darin, die Temperatur T innerhalb eines Sekantenverfahrens zu variieren und die Differenz $p_{SV}(T) - p_{LV}(T)$ als Zielfunktion zu verwenden. Die Temperatur T müßte solange verändert werden, bis $p_{SV}(T) - p_{LV}(T)$ gleich Null ist. Jedoch besteht hier die Schwierigkeit, daß die Drucke exponentielle Funktionen der Temperatur sind. Eine sehr große Zahl von Iterationsschritten zur Bestimmung von T_t wäre die Folge.

Deshalb werden Sublimations- und Dampfdruckkurve jeweils durch Funktionen der Form

$$p = \exp\left(\frac{B}{A + T}\right) \quad (F.4)$$

approximiert. (Hierbei ist p = Druck, T = Temperatur; die Parameter A und B sind Konstanten. Ausdruck F.4 läßt sich aus der

Clausius-Clapeyronschen-Gleichung ableiten, wenn man Volumen- und Entropiedifferenz zwischen dichter und gasförmiger Phase temperaturunabhängig ansetzt.)

Die Parameter A und B werden für beide Phasengrenzlinien aus jeweils zwei Wertepaaren (p_1, T_1) und (p_2, T_2) ermittelt. Der Schnittpunkt beider Exponentialfunktionen wird analytisch berechnet. Innerhalb von 2-4 Iterationsschritten ist mit diesem Verfahren eine Bestimmung der Tripelpunkttemperatur mit einer Genauigkeit von wenigstens 10^{-5} K möglich.

F.5 Funktionswertbildung

Das Programm setzt den Funktionswert für den Simplexalgorithmus aus den Summen der Quadrate folgender Beiträge zusammen:

- 1) Die Differenz der theoretischen und der experimentellen Tripelpunkttemperatur
- 2) Die relative Abweichung der Volumendifferenz fest/flüssig zwischen Experiment und Theorie
- 3) Die relative Abweichung der Schmelzwärme zwischen Experiment und Theorie
- 4) Das Verhältnis der realen Konzentrationen des Festkörperoligomers in der Gasphase zu den realen Konzentrationen des Festkörperoligomers in der Flüssigphase.

Der letzte Beitrag ist notwendig, um zu vermeiden, daß die Konzentration der Festkörperoligomere in der Gasphase größer als in der Flüssigphase ist. Dieser Fall ist physikalisch nicht sinnvoll. Solche Konzentrationsverteilungen können sich während des Iterationsprozesses im Simplexverfahren einstellen, obwohl die sonstigen Ergebnisse der Phasengleichgewichtsrechnungen realistisch sind.

Die Volumina der festen und flüssigen (und auch der gasförmigen) Phase sind Ergebnisse, die bei den Phasengleichgewichtsrechnungen mit anfallen. Die "realen" Molvolumina müssen jedoch durch Division durch den Assoziationsgrad in "analytische" Molvolumina umgerechnet werden.

Die Schmelzwärmen ΔH_{LS} lassen sich unter Ausnutzung der Clausius-Clapeyronschen-Gleichung ermitteln. Mit Hilfe von

$$\frac{dp_{LV}}{dT} = \frac{\Delta H_{LV}}{T \cdot \Delta V_{LV}} \quad (F.5)$$

und

$$\frac{dp_{SV}}{dT} = \frac{\Delta H_{SV}}{T \cdot \Delta V_{SV}} \quad (F.6)$$

können die Sublimations- und die Verdampfungsenthalpie ΔH_{SV} und ΔH_{LV} bestimmt werden. Voraussetzung ist die Kenntnis der Steigungen dp_{LV}/dT und dp_{SV}/dT der Sublimations- bzw. der Dampfdruckkurve am Tripelpunkt. Ferner müssen die Volumenänderungen ΔV_{LV} und ΔV_{SV} zwischen den dichten und der gasförmigen Phase vom Programm berechnet werden. Die Differenz beider Umwandlungsenthalpien ergibt die Schmelzwärme ΔH_{LS} :

$$\Delta H_{LS} = \Delta H_{SV} - \Delta H_{LV} \quad (F.7)$$

Die notwendigen Steigungen lassen sich mit großer Genauigkeit durch Ableiten der Gleichung F.4 am Tripelpunkt bestimmen. Man erhält:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{B}{T^2} \cdot \exp(A + B/T) \quad (F.8)$$

Die Funktionswertbildung muß dann abgewandelt werden, wenn im untersuchten Temperaturintervall bei keiner Temperatur zwei Lösungen auftreten. Dem Funktionswert F wird dann der Wert 10^{10} zugewiesen. Dies führt dazu, daß der Simplexalgorithmus diesen Parametersatz als "schlecht" erkennt und während der folgenden Iterationsschritte "meidet".

Werden zwei Lösungen gefunden, schneiden sich diese jedoch nicht, wird der Funktionswert F nach der Formel

$$F = 10^6 \cdot \Delta p_{\min} + (T_a - T_e) \quad (F.9)$$

berechnet. $\Delta p_{\min}$ ist die minimale relative Druckabweichung zwischen Sublimations- und Dampfdruckkurve im ganzen untersuchten Temperaturintervall. T_a und T_e sind vom Benutzer vorzugebende Temperaturgrenzen, jenseits derer vom Programm nicht nach Schnittpunkten gesucht wird. Der zweite Term auf der rechten Seite der Gleichung F.9 soll sicherstellen, daß der Funktionswert immer größer als in jenen Fällen ist, in denen ein Schnittpunkt existiert. Durch Ausdruck F.9 wird erreicht, daß $\Delta p_{\min}$ minimiert

wird, bis sich Dampfdruck- und Sublimationskurve berühren. So können auch dann Modelle bestimmt werden, wenn nur ein Startparametersatz für das Feststoffoligomer bekannt ist, mit dem sich zwar eine Sublimations- und eine Dampfdruckkurve in einem gemeinsamen Temperaturintervall erzeugen lassen, diese sich jedoch nicht überkreuzen.

F.6 Berechnung der Sublimations-, Schmelz- und Dampfdruckkurve

Vorausgesetzt der Benutzer hat einen entsprechenden Steuerparameter gesetzt, berechnet das Programm nach Abschluß der Modellrechnungen die Phasengrenzlinien des Zustandsdiagrammes.

Um zuverlässig und mit einer geringen Zahl an Stützstellen die Dampfdruckkurve bis zum kritischen Punkt, bzw. die Sublimationsdruckkurve über etwa 100 K rechnen zu können, werden die Startwerte für Konzentrationen und Drucke extrapoliert. Dies geschieht wieder durch Abschätzung neuer Startwerte mit Hilfe eines Polynoms 3. Grades (siehe auch Anhang B). Die Drucke werden zu diesem Zweck vor der Extrapolation logarithmiert, um den exponentiellen Verlauf beider Kurven zu eliminieren. Vor allem die Sublimationsdruckkurve kann so bis zu sehr tiefen Drucken gerechnet werden.

Die Schmelzkurve wird rechnerisch als Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht behandelt. Im Gegensatz zur Sublimations- und Dampfdruckkurve, bei denen Drucke für vorgegebene Temperaturen ermittelt werden, muß hier die Gleichgewichtstemperatur für vorgegebene Drucke bestimmt werden. Bei Vorgabe der Schmelztemperatur und Berechnung des Schmelzdruckes erhält man keine sichere Konvergenz. Aus dem gleichen Grunde empfiehlt es sich, das chemische Gleichgewicht in der flüssigen und nicht in der festen Phase zu berechnen.

Substanz	ΔV_{LS} [ccm/Mol]	ΔH_{LS} [kJ/Mol]	T_t [K]	N	T_c [K]	P_c [Bar]	ω	- ΔS [kJ/Mol/T]	- ΔH [kJ/Mol]
Inertstoffe:									
Methan	2.66 a	0.935 a	90.69 a	15	397.9	5.410	0.3865	1.2105	110.38
Kohlendioxid	8.58 b	8.655 b	216.58 b	25	466.1	2.235	2.095	3.5396	1374.0
Krypton	4.48 c	1.904 c	116.1 c	40	459.6	1.981	1.310	3.3720	345.65
Xenon	5.59 c	2.524 c	161.4 c	40	565.5	1.710	1.688	3.3081	464.36
Benzol	10.28 d	9.951 e	278.7 e	40	1590.	2.413	1.679	4.9260	1709.8
o-Xylol	8.6 e	13.62 e	247.9 i	40	2290.	2.807	.9766	6.4970	1950.6
p-Xylol	22.2 e	16.83 e	286.4 i	40	1780.	2.298	1.001	6.3557	2075.8
Naphthalin	18.67 f	18.91 f	353.5 f	25	1220.	1.800	2.095	3.5396	1374.0

Assoziierte Substanzen:

Natrium (Monomer)	1	2197.	262.1	-0.080					
Natrium (Dimer)	2	3560.	571.2	-0.201				0.08243	77.33
Natrium (30-mer)	30	10306.	103.8	-0.055				2.8211	2623.4
Wasser (Eis I)	40	1286.	7.682	1.550				5.1860	1668.7
Wasser (Eis III)	40	1433.	9.859	1.728				4.9786	1515.5

Tabelle G.1: Experimentelle Volumenänderungen ΔV_{LS} und Schmelzwärmen ΔH_{LS} am Tripelpunkt, ferner experimentelle Tripelpunkttemperaturen T_t verschiedener Substanzen. Zusätzlich sind die verwendeten Modellparameter eingetragen. N steht für die Zahl der Monomere im Feststoffoligomer. Experimentelle Daten: a) Cheng et al. /213/, b) Angus /207/, c) Lahr und Eversole /216/, d) Bridgman /209/, e) Weast /65/, f) Landolt-Börnstein /210/, g) Bridgman /226/, h) D'Ans-Lax /234/, i) Schinke und Sauerwald /235/.

Anhang H: Berechnung der SLG-Linie

Auf einem Punkt der SLG-Linie sind immer paarweise zwei Phasen im Gleichgewicht. Es gibt eine Vielzahl von Möglichkeiten, das Phasengleichgewicht zu berechnen. Folgende Vorgehensweise bewährte sich am besten (s. Abb. H.1):

- 1) Der Gleichgewichtsdruck P wird vorgegeben.
- 2) Ein Startwert für die Konzentration x_1 der 1. Komponente in der festen Phase wird festgelegt. Die Konzentration der 2. Komponente liegt dann wegen $x_2=1-x_1$ automatisch fest.
- 3) Zwischen fester und flüssiger Phase wird das Phasengleichgewicht bestimmt. Man erhält eine Gleichgewichtstemperatur T_{SL} und die Konzentrationen y_1, y_2 der flüssigen Phase.
- 4) Ausgehend von der flüssigen Phase wird jetzt das Phasengleichgewicht Flüssig-Gas ermittelt. Die Rechnung wird für die konstante Temperatur T_{SL} durchgeführt. Es ergibt sich der Gleichgewichtsdruck P_{LV} .
- 5) P und P_{LV} werden verglichen. Falls P ungleich P_{LV} ist, bedeutet dies, daß die gasförmige und die feste Phase nicht im Gleichgewicht sind. Die Konzentration x_1 wird dann mit einem Sekantenverfahren variiert. Das Verfahren beginnt anschließend mit Punkt 3 von vorne.

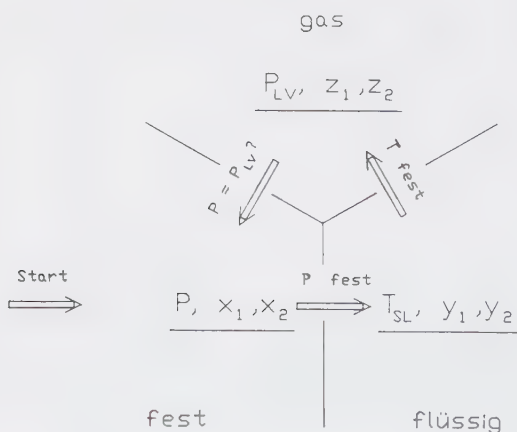


Abb. H.1: Vorgehen zur Bestimmung eines Gleichgewichtspunktes der SLG-Linie

L e b e n s l a u f

Name : Ernst Lang

Geburtstag : 10. Februar 1955

Geburtsort : Neuenreuth

Familienstand : ledig

Schulbesuch : 1961 - 1965 Volksschule in Stemmas
1965 - 1974 math.-naturw. Gymnasium in
Wunsiedel

Wehrdienst : 1974 - 1975 Grundwehrdienst

Studium : 1975 - 1981 Studium der Physik an der
Universität Erlangen-Nürnberg;
Abschluß Diplom

Ber. Tätigkeit : seit 1982 wissenschaftlicher Angestellter
am Institut für Technische Chemie II
der Universität Erlangen-Nürnberg

